

EFECTO DE LA TRIBOELECTRICIDAD EN EL EMPAQUETAMIENTO DE MEDIOS GRANULARES



Programa de doctorado: Ciencias y Tecnologías Físicas
FACULTAD DE FÍSICA

Javier Pérez Vaquero
Grupo EHD-CGM
Dpto. de Electrónica
y Electromagnetismo

EFECTO DE LA TRIBOELECTRICIDAD EN EL EMPAQUETAMIENTO DE MEDIOS GRANULARES

Memoria presentada por
Javier Pérez Vaquero
para optar al grado de
Doctor

DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA Y ELECTROMAGNETISMO
FACULTAD DE FÍSICA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Doctorando:

Javier Pérez Vaquero

Director de Tesis:

Miguel Ángel Sánchez
Quintanilla

Profesor Titular de Universidad

Diciembre 2017

A mis padres

Índice

Agradecimientos	v
Prefacio	vi
Lista de símbolos	x
1. Introducción	1
1.1. Series triboeléctricas	2
1.2. Densidad de carga en partículas	4
1.3. Efecto de la humedad	5
1.4. Mecanismos de carga	7
1.4.1. Mecanismo electrónico	8
1.4.2. Mecanismo iónico	8
1.5. Fuerzas entre partículas	9
1.5.1. Importancia relativa	10
1.5.2. Fuerzas eléctricas	12
2. AFM: Microscopía de fuerza atómica	15
2.1. Introducción	15
2.2. Equipo y procedimientos de medida	16
2.3. Resultados	21
2.3.1. EFM	22
2.3.2. KFM	24
2.3.3. Resistividad	29
2.4. Resumen	29
3. Carga en polvos dispersados	31
3.1. Introducción	31
3.2. Montaje experimental	34
3.3. Ecuaciones para el análisis de carga	37
3.3.1. Materiales	43
3.3.2. Procedimiento de medida	45
3.3.3. Incertidumbre en la medida	48
3.4. Resultados	53

3.4.1.	Distribución de tamaños de partícula	53
3.4.2.	Distribución de carga en partículas	58
3.4.3.	Modelo de distribuciones de carga	66
3.5.	Resumen	69
4.	Límites de carga en sólidos granulares	71
4.1.	Introducción	71
4.2.	Montajes experimentales	72
4.2.1.	Materiales	77
4.2.2.	Incertidumbre en la medida	79
4.3.	Resultados	80
4.3.1.	Carga en materiales dispersados	80
4.3.2.	Carga en materiales sedimentados	85
4.3.3.	Modelo electrostático simple para descarga de mate- riales durante la sedimentación	88
4.3.4.	Modelo para la descarga de una monocapa infinita de polvo	89
4.3.5.	Comparación entre modelo de capa cargada y resulta- dos experimentales	96
4.4.	Resumen	98
5.	Conductividad en sólidos granulares	99
5.1.	Introducción	99
5.2.	Montaje experimental	101
5.2.1.	Materiales	107
5.2.2.	Procedimiento de medida	107
5.2.3.	Incertidumbre en la medida	108
5.3.	Resultados	109
5.3.1.	Conductividad eléctrica	109
5.3.2.	Modelo de conductividad superficial	114
5.4.	Resumen	117
6.	Efecto de la carga eléctrica en la fracción sólida	119
6.1.	Introducción	119
6.2.	Montaje Experimental	125
6.2.1.	Procedimiento e incertidumbre en la medida	126
6.3.	Materiales y Resultados	129
6.4.	Resumen	130
	Conclusiones	133
	Bibliografía	136
	Publicaciones relacionadas con la tesis	150

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a don Antonio Castellanos Mata, por hacer posible mi llegada al grupo de investigación y ser un notable director de tesis siempre que pudo. El contacto profesional con personas como Antonio permite atisbar cómo trabaja una mente investigadora de primera línea y qué significa un conocimiento científico profundo.

Miguel Ángel Sánchez Quintanilla se sitúa como figura central en mi trabajo de tesis. De él surgen la mayoría de ideas que alguna vez se mostraron exitosas en nuestro trabajo. Nada le obligaba a ser un director tan disponible y dispuesto a ayudar y guiarme salvo su predisposición personal. Siempre cauto y suspicaz con los resultados experimentales, es exigente en consecuencia con el trabajo de laboratorio en general, aunque llegas a entender que es solamente una fracción de lo que se pide a sí mismo a diario.

El siguiente agradecimiento es para mis compañeros y amigos José Manuel Pérez Ebrí y Francisco José Gómez Aguilar, con quienes compartí lo bueno y menos bueno del día a día y las canciones del momento.

Mi gratitud al grupo completo EHD-CGM del departamento de Electrónica y Electromagnetismo, en el que nunca faltó la colaboración y ayuda desinteresada, tanto en las cuestiones que uno pudiera tener como en el préstamo de equipos e ideas con los experimentos. Muestro con orgullo haber pertenecido a un grupo investigador de su nivel.

Por último agradecimientos a don Diego Maza en particular y al grupo de medios granulares de la universidad de Navarra en general, con quienes disfruté tiempo de laboratorio y hacia los que sentí una sana envidia profesional.

Prefacio

Este informe de tesis recoge el trabajo realizado durante un proyecto financiado por el International Fine Particle Research Institute (IFPRI, <https://ifpri.net/>), una red internacional de compañías privadas e instituciones académicas con programas de investigación en ciencia y tecnología de medios granulares.

El interés por el fenómeno de la triboelectricidad (o carga por contacto) y su efecto en el empaquetamiento de polvos está impulsado tanto por aspectos técnicos como de investigación básica. Como ejemplos de los primeros, la carga electrostática altera los patrones de flujo en el transporte neumático de sólidos granulares por la formación de agregados de partículas [1] y provoca mezclado defectuoso en formulaciones farmacéuticas [2], afectando a la producción de comprimidos [3]. Desde el punto de vista científico, para Castellanos [4] la agregación y empaquetamiento de partículas con carga eléctrica es a día de hoy una cuestión abierta en la que faltan trabajos experimentales, especialmente por la baja capacidad de control sobre las fuerzas eléctricas en un medio granular. El mismo autor reseña la importancia de las propiedades del gas circundante -porque limita el campo eléctrico local máximo cerca de las superficies-, los efectos potenciadores/restrictivos en la transferencia de carga de los defectos superficiales e impurezas, y la geometría del contacto, que determina la extensión del área a través de la cual se intercambian los portadores de carga.

En torno al problema general del empaquetamiento de partículas sí que existen numerosos trabajos, tanto desde un punto de vista puramente geométrico (cuerpos rígidos que rellenan espacios 3D sin solapar y sin interacción alguna entre ellos) como físico (cuerpos de morfología irregular que se deforman elásticamente al contactar con sus vecinos). Las partículas reales sin embargo siempre interaccionan físicamente con las partículas vecinas, y la magnitud de las fuerzas y su importancia relativa en la configuración espacial del sólido granular dependen fuertemente de variables como el tamaño y morfología de partícula, la rugosidad superficial y su estado químico, o las condiciones ambientales. Incluso el procedimiento por el que las partículas se han agrupado para formar el asiento influyen en el estado final, ya que los materiales granulares tienen memoria en relación a su historial de tensiones.

La planificación inicial del proyecto era amplia y ambiciosa en tanto

que proponía la caracterización del papel que juega la triboelectricidad en diferentes escalas de longitud:

1. **Escala de partícula individual:** En especial, la distribución de carga eléctrica sobre su superficie.
2. **Escala de aglomerados** (grupos de partículas que se agregan para formar cuerpos con propiedades diferenciadas): Medir el tamaño, estructura y carga eléctrica en función de la naturaleza del material y variables experimentales como la humedad o el grado de mezcla de diferentes muestras.
3. **Escala macroscópica,** con grandes volúmenes de partículas cargadas por métodos triboeléctricos para estimar la importancia relativa de las fuerzas eléctricas en el seno del volumen en relación a fuerzas de Van der Waals y capilares, así como el efecto de aquéllas sobre la estructura del empaquetamiento.

Como desarrollaremos a lo largo del informe de tesis, el principal factor que condiciona la investigación es el tiempo de relajación de la carga eléctrica en el medio granular, pues los mecanismos de descarga llevan a que el tiempo de vida media de la carga electrostática sea del orden de minutos. Aunque perteneciente a un ámbito diferente al anterior, en la evolución del proyecto también ha jugado un papel IFPRI, cuyas opiniones son tenidas en cuenta a la hora de priorizar líneas de trabajo, materiales y técnicas experimentales.

En este informe haremos un uso indistinto de los términos **polvo**, **sólido granular** y **medio granular** a pesar de que rigurosamente hablando describen medios diferentes. Duran [5] define polvo como el material con partículas de tamaño menor a $100\ \mu\text{m}$; sólido granular el que tiene un rango de tamaños entre 100 y $3000\ \mu\text{m}$, y medio granular aquél compuesto por sólidos discretos que se encuentran *en contacto* la mayor parte del tiempo.

Los materiales usados en el proyecto cubren un rango de tamaños entre 3 y $800\ \mu\text{m}$ de diámetro medio, aunque no todos han sido usados en cada uno de los experimentos. La tesis dedica un primer capítulo de introducción al fenómeno de la triboelectricidad y las fuerzas eléctricas entre partículas que genera. El segundo capítulo describe las actividades con la técnica de microscopía de fuerza atómica, usada para caracterizar topografías superficiales de partículas aisladas y propiedades directamente relacionadas con la transferencia de carga entre superficies, como el potencial de contacto. Seguidamente discutiremos el montaje experimental y los resultados para “Particle Tracking Velocimetry” (PTV), donde se mide la distribución de carga eléctrica de las poblaciones de partículas aisladas y aglomerados dispersos en un gas tras abandonar el tribocargador, que es un dispositivo en el que previamente han adquirido carga al colisionar con sus paredes internas. Uno de los resultados es que la distribución de carga por partícula es amplia y contiene

poblaciones con carga positiva y negativa. El capítulo cuarto se dedica a la medida de carga eléctrica en polvos formados por partículas altamente cargadas en un tribocargador que sedimentan en una celda de recogida. Hemos encontrado que durante la sedimentación y formación del asiento el polvo pierde su carga relativamente rápido. Proponemos un modelo que describe cualitativamente la relajación de la carga, asumiendo que existe cierta movilidad de los portadores en el seno del sedimento y que la carga eléctrica se disipa desde las superficies del polvo por neutralización con los iones del gas circundante de manera que se mantenga el campo eléctrico local por debajo del valor del campo de rotura dieléctrica en el gas. En el quinto capítulo se discuten las medidas de conductividad eléctrica en polvos, que es una propiedad crítica para explicar la relajación de carga y pone de manifiesto la gran importancia en la conductividad de la humedad relativa del gas y, en menor medida, del tamaño medio de partícula. El último capítulo está centrado en el montaje experimental y medidas de la fracción sólida (indicativa del grado de empaquetamiento) de materiales cargados y no cargados depositados en una celda que se vibra verticalmente, para así comparar la evolución de la fracción sólida durante la vibración y determinar si existe un efecto debido a la carga eléctrica. Dentro de los límites de sensibilidad del experimento no se ha podido establecer efecto alguno.

Lista de Símbolos

Constantes físicas

ε_o	Permitividad eléctrica del vacío	$8,85 \times 10^{-12} F/m$
e	Carga eléctrica elemental	$1,6 \times 10^{-19} C$
g	Aceleración gravitatoria	$9,81 ms^{-2}$

Capítulo Introducción

ΔV	Diferencia de potencial entre superficies	V
Δx	Separación entre superficies	m
γ_L	Tensión superficial	J/m^2
Φ	Función trabajo	J
σ	Densidad de carga superficial	C/m^2
E	Campo eléctrico	V/m
E_a	Campo eléctrico aplicado	V/m
E_r	Campo eléctrico de rotura del gas	V/m
f	Fracción de carga localizada en parches superficiales	
F_a	Fuerza de adhesión o atractiva entre superficies	F
$F_{cap}, F_{VDW}, F_{elec}, F_{grav}$	Fuerzas de interacción	N
k	Constante dieléctrica	
m	Masa de la partícula	kg
R, r	Radio de la partícula	m
Q, q	Carga de la superficie o partícula	C
V_{cpd}	Potencial de contacto	V

w Trabajo de adhesión superficial J/m^2

Capítulo 2

$\phi, \Delta\phi$ Fase y desfase del movimiento de oscilación de la micropalanca rad

ω_{ac} Frecuencia del potencial eléctrico alterno entre punta y sustrato rad/s

ω_{res} Frecuencia del pico de resonancia de la micropalanca libre rad/s

a, l Longitudes de los lados del área rectangular de escaneo m

b, B, h Dimensiones características de la sección transversal de la micropalanca m

C Capacidad eléctrica del sistema punta-sustrato F

f_o, ω_o Frecuencias del movimiento de oscilación forzado de la micropalanca Hz

F_{elec} Fuerza de interacción eléctrica entre punta y sustrato N

h Distancia vertical entre micropalanca y sustrato m

k_N Constante elástica de la micropalanca N/m

\bar{k}_N Valor medio de la constante elástica de la micropalanca N/m

L Longitud de la micropalanca m

Q Factor de calidad de la micropalanca

V_{ac}, V_{dc} Potenciales eléctricos entre punta y sustrato V

V_{cpd} Potencial de contacto V

Capítulo 3

δ Espesor de capa límite m

η Viscosidad dinámica de un fluido $Pa \cdot s$

ρ Densidad del fluido kg/m^3

ρ_p Densidad del material que forma la partícula kg/m^3

θ Desfase entre el movimiento de la partícula y el campo eléctrico aplicado rad

d_p Diámetro de partícula m

E_o Amplitud del campo eléctrico V/m

f, ω	Frecuencia y frecuencia angular del campo eléctrico y del movimiento oscilatorio de la partícula en la dirección x	$Hz, rad/s$
f_{ps}	Velocidad de adquisición de cámara	s^{-1}
m	Masa de la partícula	kg
\dot{m}	Flujo másico	kg/s
q	Carga eléctrica en la partícula	C
\bar{q}_i	Carga media aritmética por partícula	C
\bar{q}_m	Carga media por unidad de masa en la partícula	C/kg
\bar{q}_{sup}	Carga media por unidad de superficie en la partícula	C/m^2
R	Radio	m
R_{ae}, D_{ae}	Radio y diámetro aerodinámico	m
u_{term}	Velocidad terminal en un fluido	m/s
x_o	Amplitud estacionaria del movimiento en la dirección x	m
A_{ux}^o	Amplitud de la velocidad de la partícula en el eje x	m/s

Capítulo 4

ϕ	Fracción sólida del polvo	
ρ, qmr	Carga específica	C/kg
ρ_p	Densidad de la partícula	kg/m^3
σ	Conductividad eléctrica del polvo	S/m
d_p	Diámetro de una partícula	m
E_r	Campo eléctrico de rotura del gas	V/m
k	Constante dieléctrica	
m_{sedim}	Masa de muestra recogida en la celda	kg
m_{disp}	Masa de muestra inyectada al sistema desde el Venturi	kg
m_p	Masa de una partícula	kg
q_{sedim}	Carga remanente en cada partícula en la celda	C
q_{disp}	Carga que cada partícula adquiere en el tribocargador de acero	C

Q_{disp} Carga total que adquiere la muestra en el tribocargador de acero C

Q_{sedim} Carga total que de la muestra recogida en la celda C

Capítulo 5

γ Resistividad eléctrica m/S

ϕ Fracción sólida del medio granular

σ Conductividad eléctrica S/m

τ Tiempo de relajación de carga s

G Conductancia eléctrica S

k Constante dieléctrica

h Altura capa de polvo, separación entre electrodos m

I Intensidad de corriente a través de la celda de medida A

I_a Intensidad de corriente a través del picoamperímetro A

I_d Intensidad de corriente a través de los diodos A

$R_{material}$ Resistencia eléctrica del material Ω

R_{in} Resistencia eléctrica interna del generador de alto potencial Ω

R_p Resistencia eléctrica en el circuito protector Ω

R_v Impedancia de entrada del voltímetro y sonda de alto potencial Ω

S Área o sección de los electrodos m^2

V Diferencia de potencial entre electrodos de la celda de medida V

Capítulo 6

α Aceleración en la celda m/s^2

ε Porosidad del medio granular

ε Permitividad eléctrica del gas F/m

Γ Parámetro de aceleración

ϕ Fracción sólida del medio granular

ρ_m Densidad del medio granular kg/m^3

ρ_p Densidad de la partícula kg/m^3

A_o	Amplitud de movimiento vertical en la celda	m
d_p, r_p	Diámetro y radio de partícula	m
D	Diámetro de celda	m
f, ω	Frecuencia y frecuencia angular de vibración de la celda	$Hz, rad/s$
h	Altura del sedimento	m
I_{in}, I'_{in}	Intensidades de corriente de entrada y salida del amplificador lock-in	A
m_p	Masa de una partícula	kg
M_g	Masa del gas en un volumen de medio granular	kg
M_p	Masa del total de partículas en un volumen de medio granular	kg
M_{sedim}	Masa del sedimento	kg
q	Carga eléctrica en la partícula	C
V_{acel}	Diferencia de potencial en el acelerómetro	V
Z_{in}	Impedancia de entrada del amplificador lock-in	Ω

Capítulo 1

Introducción

La triboelectricidad se presenta siempre que dos superficies entren en contacto, independientemente de la naturaleza de los materiales y del modo en que contacten. Por tanto es un fenómeno ubicuo en la naturaleza e históricamente conocido, del que se suele citar el siglo VII a.C. (Tales de Mileto) como el primer registro de la atracción de polvo por una barra de ámbar que ha sido frotada previamente con un trozo de tejido. Esto ocurre porque al separar la barra y el tejido queda una carga eléctrica neta en cada uno de los cuerpos, iguales en magnitud y opuestas en signo. El fenómeno se observa para cualesquiera tipos de materiales, ya sean idénticos o no, y no necesariamente sólidos, pues un líquido dieléctrico fluyendo en una tubería también puede generar carga eléctrica. La transferencia de carga ocurre a través de las superficies de contacto. A pesar del abundante trabajo experimental disponible, las principales razones por las que la generación de carga electrostática por contacto no es una disciplina madura a día de hoy son el gran número de variables que afectan al proceso -condiciones ambientales, composición química, defectos y estructura superficial, tiempo y velocidad de contacto- y el amplio rango de escalas de tiempo y espacio implicadas: $t < 1\text{ns}$ para transiciones electrónicas y $t \sim 1\text{s}$ para la duración del contacto, $\sim\text{nm}$ para dimensiones atómicas y μm - mm para el tamaño de partículas [4, 6, 7]. Esto da lugar a una notoria irreproducibilidad en los experimentos que no hace posible predecir la carga eléctrica tras un evento de contacto, encontrándose a veces resultados contradictorios en la literatura.

Incluso con los obstáculos que se presentan, existen aplicaciones plenamente desarrolladas que hacen uso de la triboelectricidad; la más importante por volumen y frecuencia de uso sin duda es la impresión xerográfica [8], en la que el tóner usado para imprimir está adherido a la partícula portadora o “carrier” por fuerzas triboeléctricas. Las pistolas triboeléctricas para aplicación de pinturas y recubrimientos en polvo [9–11] compiten en la industria frente a las más implementadas pistolas de descarga corona. La separación electrostática en residuos plásticos y minerales [12–16] también cuenta con

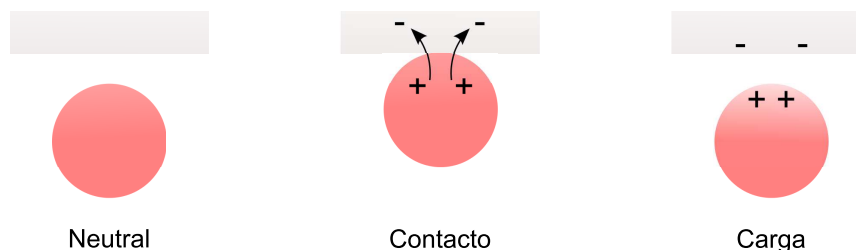


Figura 1.1

aplicaciones comerciales. A escala de laboratorio se tiene la medida de flujos máxicos en sistemas neumáticos de transporte de polvos por su relación con la corriente eléctrica inducida en el tubo de transporte [17].

1.1. Series triboeléctricas

A pesar de las dificultades teóricas existen características persistentes entre pares de materiales que permiten clasificarlos cualitativamente de manera secuencial, de modo que un material dado obtendrá carga negativa o positiva según su posición en la serie respecto al otro material. Aunque las series se muestran sorprendentemente robustas a pesar de provenir de diferentes laboratorios con distintos protocolos y métodos de preparación de materiales, el autor que acuñó el término serie triboeléctrica (Shaw, en 1917 [18]) ya observó uno de sus puntos débiles, la posibilidad de organizar ciertos materiales en una serie cíclica. Otros motivos de crítica son que 1.- dos materiales pueden obtener un signo de carga contrario al esperado si están situados en posiciones *cercanas* en la serie, y que 2.- materiales idénticos también obtienen carga electrostática si se ponen en contacto mutuo.

Díaz y Felix-Navarro [19] hacen una notable revisión bibliográfica de series triboeléctricas en la que incluyen actualizaciones para nuevos materiales. Parte de una actualización posterior sobre este artículo, de Gooding y Kaufman [20], aparece en la figura 1.2, y señalamos algunos materiales con los que se ha experimentado durante el proyecto de tesis. En general, materiales conductores con una función trabajo pequeña, o aislantes de carácter hidrofílico, con alta basicidad de Lewis o que tengan grupos donadores de electrones se sitúan más cerca de la parte superior de la serie, donde los materiales adquieren carga por contacto positiva. Lo contrario también es aplicable, prueba de ello es que la mayoría de series sitúan al politetrafluoroetileno (PTFE) y policloruro de vinilo (PVC), ambos con un gran carácter aceptor de electrones, en la parte más negativa. Los materiales de carácter hidrófobo -como polietileno y PTFE- también tienden a ocupar posiciones cercanas a la base.

Comparando con nuestros resultados la serie de la figura no predice siem-

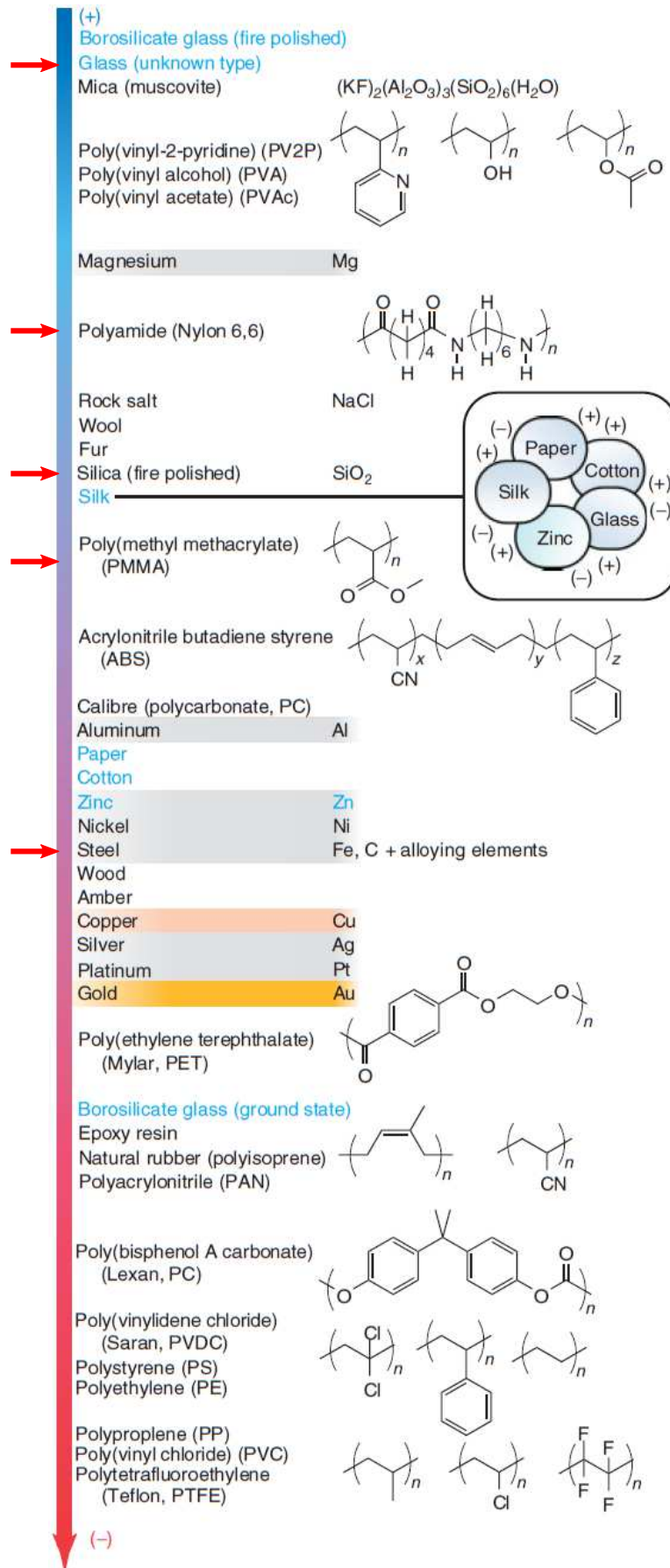


Figura 1.2: Serie triboeléctrica (Gooding y Kaufman, [20]). Con flechas se indican materiales que se han usado en esta tesis. Dentro de un cuadrado, una serie cíclica en la que no hay extremo positivo ni negativo.

pre el signo de la carga. Acierta por ejemplo cuando en uno de los montajes se hizo impactar partículas de PMMA contra nylon, quedando las partículas con carga negativa. Según la serie así debería ocurrir porque el nylon está situado más cerca del extremo positivo que el PMMA. Falla cuando las partículas fueron de vidrio, pues observamos carga negativa en éstas y de acuerdo a la serie triboeléctrica quedarían con carga positiva al contactar con nylon. Es posible que incongruencias de este tipo se deban a la variabilidad en composiciones químicas y de métodos de preparación entre materiales a pesar de pertenecer a una misma familia de compuestos; el vidrio de borosilicato lo ejemplifica muy bien si observamos que ocupa la parte más positiva de la serie de la figura, y a su vez un vidrio de borosilicato “ground state” aparece en la parte negativa de la misma.

1.2. Densidad de carga en partículas

Por la propia naturaleza del fenómeno la triboelectricidad tiene carácter superficial y la carga generada queda relativamente fijada en el entorno de la zona de contacto si el material es aislante. La cantidad de carga eléctrica que se puede acumular tiene un límite superior que se suele tomar como aquél que provoca la rotura dieléctrica del aire en superficies planas bajo un campo eléctrico uniforme de $E_r \sim 30 \text{ kV/cm}$ [21,22]. Por tanto la densidad de carga es $\sigma \approx \epsilon_o E_r \approx 3 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$, con ϵ_o la permitividad eléctrica del vacío. Para un átomo con una superficie efectiva de 10\AA^2 que se ioniza con una carga elemental, esto significa que tener 1 átomo ionizado de cada 5×10^4 átomos superficiales es suficiente para alcanzar la densidad de carga máxima. Parece razonable suponer que durante el contacto se alcanzará esta proporción, siendo por tanto la rotura dieléctrica del gas el mecanismo que limita la densidad de carga final en la partícula. Sin embargo la curvatura de las superficies y la no uniformidad del campo eléctrico en el entorno de las partículas puede llegar a sostener densidades de carga mayores que para el caso anterior [23]. Harper [22] modifica una relación semiempírica para ofrecer una relación entre el campo eléctrico de rotura en aire y el radio de la partícula como $E_r = 37r^{-0,3} \text{ kV/cm}$, con r en cm, que denominaremos régimen intermedio. Para rasgos superficiales con un radio de curvatura menor que $\sim 0,1 \mu\text{m}$ la población de iones gaseosos cercanos al sólido disminuye y el campo de rotura es equivalente al de emisión de campo, $E_r \sim 10^8 \text{ V/m}$ [24]. La figura 1.3 compara la carga máxima en una superficie esférica de radio R en cada una de las situaciones anteriores, calculadas como $q = 4\pi\epsilon_o r^2 E_r$.

Las partículas no son esferas perfectas y tienen rugosidad y asperezas en la superficie, por lo que las densidades de carga dependen en gran medida del radio de curvatura local en las zonas de contacto.

Hasta ahora se ha considerado la carga como homogéneamente distribuida por la porción de superficie en la que se produjo el contacto. Esta

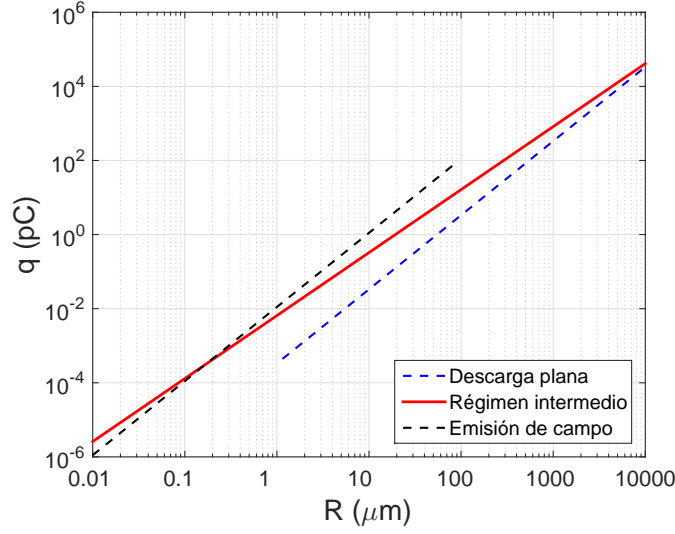


Figura 1.3: Carga máxima superficial en una partícula de radio R para distintos valores de campo eléctrico de rotura del gas.

asunción puede ser válida para metales en general, pero en el caso de materiales aislantes las evidencias experimentales a favor de la existencia de cargas de diferente polaridad en zonas cercanas son definitivas [25–27]. La resolución nanométrica de las técnicas de microscopía de sonda de barrido (“Scanning Probe Microscopy”) permite observar dominios segregados de cargas positivas y negativas, formando mosaicos que alcanzan dimensiones de hasta $\text{mm}^2\text{-cm}^2$ [28]. Baytekin [29] llega a medir mosaicos con dominios contiguos de diferente polaridad y escala nanométrica, sin observar movilidad de carga entre los dominios que pueda cancelar la carga neta de zonas vecinas.

Estos experimentos manifiestan que al medir la carga neta sobre una partícula cargada por contacto, aquélla proviene en realidad de un balance entre carga positiva y negativa sobre su superficie. Esta característica se propaga a su vez hacia escalas de longitud mayores, pues como veremos en los resultados de esta tesis una población de partículas cargadas contiene a su vez una fracción de partículas con carga neta negativa y otra positiva, de manera que al ser recogidas y medir la carga del volumen total lo que se está midiendo es la suma algebraica de las cargas en las poblaciones.

1.3. Efecto de la humedad

Es de común conocimiento la menor tendencia de tejidos y calzado a cargarse electrostáticamente en días húmedos que en días secos. El mecanismo implicado es la triboelectricidad, aunque sea el frotamiento de superficies

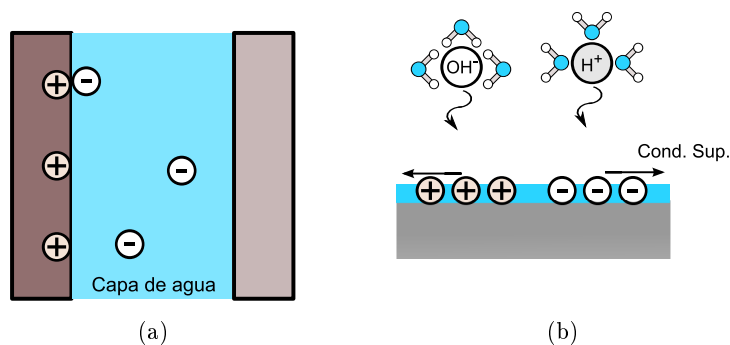


Figura 1.4: a) Modelo de generación de carga con agua como medio iónico de transporte. b) Mecanismos de disipación de carga por conductividad superficial amplificada por la capa de agua y neutralización con iones acuosos atmosféricos.

en vez de colisión el modo de contacto predominante en este ejemplo. Es razonable pensar por tanto que en medios granulares la humedad tenga asimismo una influencia notable. Así ocurre de hecho, aunque el agua puede actuar como fuente y sumidero de iones, dando lugar a una interrelación entre los efectos de la humedad en la generación y en la disipación de carga triboeléctrica [4].

Respecto a la generación, Pence [30] encuentra un aumento en la relación carga/masa al crecer la humedad relativa en partículas de polímero aislante con iones lábiles en su superficie, yendo desde prácticamente $0 \mu\text{C/g}$ a 0% HR (humedad relativa) hasta alcanzar un máximo en torno a 30% HR y una posterior disminución si se sigue aumentando la humedad. Si esta caída se debe al aumento de conductividad de la muestra o a un menor número de contactos entre partículas por ser más cohesivas las muestras húmedas que las secas, no queda claro. Los autores proponen un modelo en el que la capa de agua adherida a las superficies de las partículas actúa como medio para que los iones transportadores de carga viajen de una superficie a otra. Wiles [31] también mide mayor tasa de generación de carga al crecer la humedad ambiente, pero usa superficies planas de polímero y relaciona los resultados con los grupos funcionales en el polímero, su grado de oxidación y la acidez/basicidad de la atmósfera.

En cuanto a disipación de carga, el agua superficial tiende a aumentar la conductividad de un material aislante y por tanto acelera la distribución y fuga de carga. Nomura [32] encuentra una relación clara entre la disminución de la vida media de la carga en el polvo y el aumento de espesor de capa de agua superficial en las partículas. Por comunicación directa de miembros de IFPRI tenemos constancia de que el problema de la electricidad estática en plantas de procesamiento de polvos es mayor en días fríos y secos. Sin embargo Burgo [33] y Galembeck [34] proponen que un segundo mecanismo de disipa-

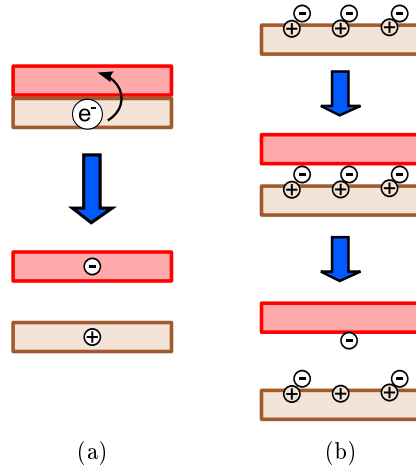


Figura 1.5: Posibles mecanismos de transferencia de carga. a) De electrones. b) De iones.

ción importante es la adsorción y desorción de iones acuosos $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ y $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ de la atmósfera circundante.

En general los experimentos en que la humedad relativa disminuye el nivel de carga final en materiales granulares son mayoría. Así lo recoge Naik [35] en su revisión de trabajos en el ámbito de polvos farmacéuticos. En aplicaciones como la separación electrostática [36] esto supone pérdidas de eficiencia en la separación de residuos plásticos.

1.4. Mecanismos de carga

Si hay algo que se pueda afirmar con seguridad en triboelectricidad es que no hay consenso sobre cómo se transfiere la carga desde un material a otro. Se han propuesto tres especies candidatas a ser los portadores de carga: electrones, iones y en menor medida porciones de material. Como afirma Williams [37], hay acuerdo casi unánime sobre el electrón como portador de carga cuando nos referimos al contacto metal-metal, gracias al buen ajuste entre modelo y experimentos, pero cuando uno de los materiales es aislante la idea predominante es que tanto electrones como iones están involucrados.

Una variable común que aparece en la teoría de los mecanismos de carga es el potencial de contacto V_{cpd} (“contact potential difference”):

$$V_{cpd} = -\frac{(\Phi_1 - \Phi_2)}{e} \quad (1.1)$$

donde e es la carga eléctrica elemental, y Φ es la función trabajo de cada uno de los materiales que entran en contacto, definida como “la energía para

sacar un electrón desde el interior de un cristal hasta una región exterior a la superficie, lo suficientemente lejos de ésta para poder despreciar la fuerza de la carga imagen en el sólido pero pequeña en comparación con la distancia a cualquier otra cara del cristal con una función trabajo diferente” [38]. Esta diferencia de potencial V_{cpd} actúa como fuerza impulsora para la transferencia de carga entre materiales, de manera que al separarse existe en el espacio libre entre ambos un campo eléctrico $E = \Delta V / \Delta x$ proporcional a la densidad de carga. A medida que la separación entre materiales Δx aumenta también lo hace la diferencia de potencial ΔV porque el campo eléctrico es constante. Alcanzada una distancia crítica, ΔV puede ser suficientemente grande para provocar un flujo inverso de carga bien por efecto túnel o, a distancias mayores, por rotura dieléctrica del gas circundante, dejando finalmente una densidad de carga estable y menor a la inicial.

1.4.1. Mecanismo electrónico

El primer responsable de un significativo avance en la teoría fue Harper [22, 39], quien junto a Lowell y Rose-Innes [40] tienen dos de los textos más influyentes en la literatura a pesar de su relativa antigüedad. Harper introdujo el concepto de V_{cpd} para el contacto metal-metal y tiene en cuenta aspectos como la velocidad de separación de las superficies y el radio de curvatura de éstas para llegar a una expresión en que la carga final es proporcional a la diferencia del potencial de contacto (Figura 1.6):

$$Q \propto V_{cpd} R (1,15 \log R [C/Vm] + 8,85 [C/Vm]) \quad (1.2)$$

donde Q es la carga final en nC y R el radio reducido. Esta ecuación es válida en condiciones de vacío o en la que los gases son grandes aislantes, como el SF_6 .

1.4.2. Mecanismo iónico

La idea fue introducida por Henry [41], y revisada posteriormente en trabajos como el de Harper [22] y Díaz [42]. En los materiales aislantes existen moléculas que tienen una energía determinada por los estados superficiales del material. Estas moléculas son iónicas y tienen una parte más fuertemente unida a la superficie que otras, de manera que durante el contacto con un segundo material la parte más débil se adhiere a éste, proporcionando una carga eléctrica igual y opuesta a la que deja en su contraión, que queda en la superficie original. El paso de los iones de un material a otro durante el contacto viene determinado por un potencial de contacto efectivo V_{cpd} , que es función de los niveles de energía potencial de las moléculas superficiales.

Mizes [43] observó directamente la transferencia de iones Br^- entre un polímero e In metálico y Díaz mostraba en [42] que la cantidad de carga generada era proporcional a la concentración de iones en la superficie. Más

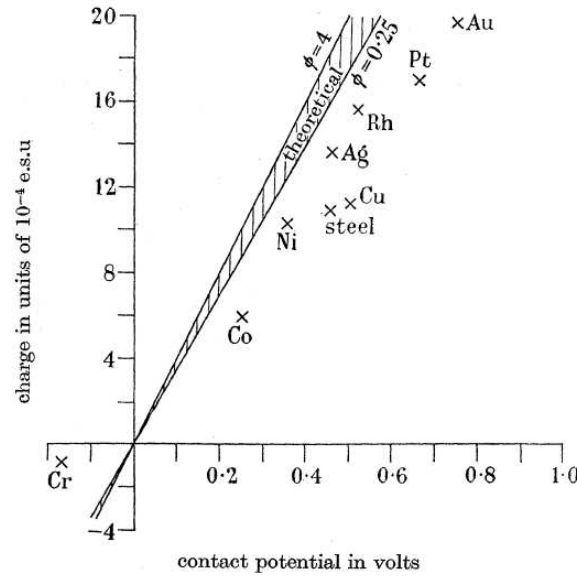


Figura 1.6: Comparación entre resultados teóricos y experimentales de carga superficial frente a potencial de contacto, para una esfera de Cr de 4 mm de diámetro en contacto con esferas de 13 mm de diversos metales. Adaptado de Harper [39].

recientemente, McCarty y Whitesides [44,45] midieron la carga remanente sobre partículas de poliestireno recubiertas con diferentes moléculas, con una parte unida covalentemente a la superficie y otra parte lábil de carga contraria (Figura 1.7). Las partículas colisionan con superficies de aluminio y quedan con una carga neta de igual signo a la del ion covalente, lo que indica que el ion lábil se ha perdido durante el choque con Al.

1.5. Fuerzas entre partículas

En un sistema de partículas donde las fases presentes son gas-sólido, las fuerzas de interacción entre dos partículas que entran en contacto son las de Van der Waals, electrostáticas y capilares. Las fuerzas capilares son atractivas y vienen causadas por el llenado parcial de los huecos entre partículas con líquido, generalmente agua. Para materiales granulares secos estas fuerzas se pueden despreciar en relación a las otras dos. Las fuerzas de Van der Waals son atractivas y están presentes para cualquier material porque su origen se debe a los dipolos eléctricos moleculares instantáneos producidos por los movimientos electrónicos en las moléculas. El dipolo fluctúa generando un campo eléctrico que llega hasta la partícula vecina, induciendo nuevos dipolos y dando lugar a una interacción media distinta de cero. Cuando el tiempo que tarda el campo eléctrico en llegar a las otras moléculas es del orden del

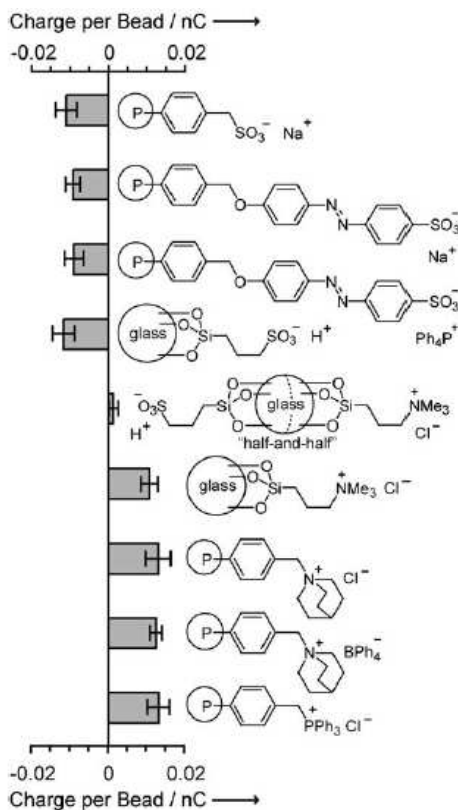


Figura 1.7: Resultados de McCarty y Whitesides de la carga total en cada partícula después colisionar con la superficie de aluminio, para recubrimientos con iones lábiles negativos y positivos. Adaptado de [45].

periodo de fluctuación de los dipolos eléctricos, la interacción disminuye con la distancia más rápido que $1/r^6$ (r separación entre moléculas) y por ende la fuerza de atracción. Esto hace que el rango efectivo de estas fuerzas esté en torno a 10 nm. Para una revisión exhaustiva al respecto, véase Castellanos [46]. En último lugar, las fuerzas eléctricas dependen de la carga en las partículas, y serán motivo de discusión en el siguiente apartado.

1.5.1. Importancia relativa

Consideraremos a continuación la importancia relativa de estas fuerzas asumiendo que se tiene un contacto entre dos partículas esféricas de radio R sin rugosidad superficial y formadas por materiales idénticos. Las fuerzas de adhesión capilares son $F_c \sim 2\pi\gamma_L R$ para superficies hidrofílicas, donde γ_L es la tensión superficial del líquido (73 mJm^{-2} en agua). Las fuerzas de adhesión de Van der Waals son $F_{VdW} = \pi w R$, donde w es el trabajo de adhesión o

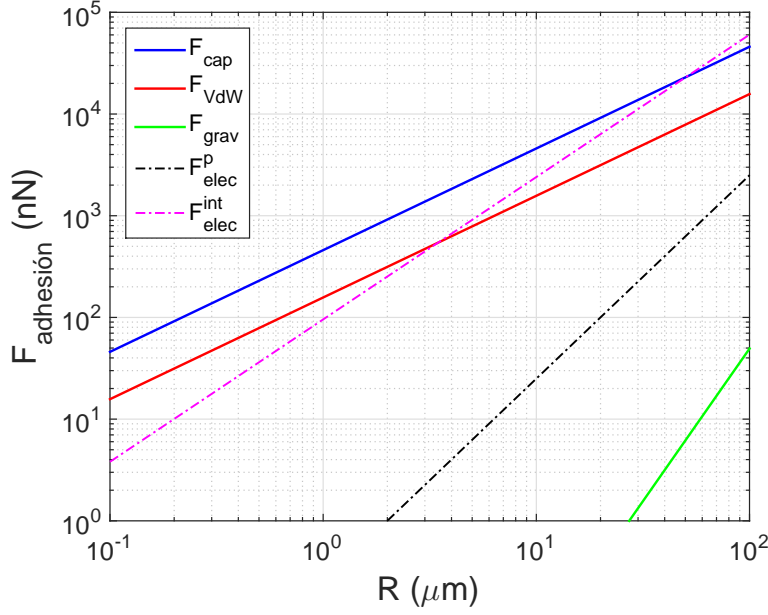


Figura 1.8: Fuerzas de adhesión capilar, de Van der Waals y gravitatoria en función del radio de partícula frente a las fuerzas eléctricas de interacción limitadas por la descarga plana (F_{elec}^p) y régimen intermedio (F_{elec}^{int}).

energía almacenada en las dos superficies [4]. Para materiales poliméricos, $w \simeq 50 \text{ mJm}^{-2}$ [47]. La fuerza de interacción eléctrica la tomamos de Feng [48] para dos esferas con la carga distribuida sobre su superficie en el seno de un medio de permitividad eléctrica igual a la del vacío ϵ_o :

$$F_{elec} = \alpha_1 \frac{Q_1 Q_2}{16\pi\epsilon_o R^2} - \alpha_2 \frac{Q_1^2 + Q_2^2}{16\pi\epsilon_o R^2} \quad (1.3)$$

Tomando como referencia la partícula 1, el primer término es la fuerza de la carga de la partícula 1 sobre la partícula 2, y el segundo término es la interacción de Coulomb con el campo eléctrico generado por la carga de la partícula 2. Suponiendo que las cargas son iguales y de signo opuesto, y el material tiene una constante dieléctrica similar a la del tóner ($k \simeq 3$) los coeficientes son $\alpha_1 = 1,19$ y $\alpha_2 = 0,2$, por lo que la expresión se puede aproximar a:

$$F_{elec} \approx \frac{Q^2}{16\pi\epsilon_o R^2} \quad (1.4)$$

Finalmente supondremos que las partículas están cargadas hasta el nivel máximo permitido por los regímenes de descarga plana e intermedio introducidos en la sección 1.2, tras lo que hemos representado gráficamente la dependencia de las fuerzas de adhesión frente al radio de partícula en la figura 1.8. También se ha añadido la fuerza gravitatoria actuando sobre una de las partículas F_{grav} para una densidad de $1,2 \text{ g/cm}^3$, similar a la del tóner.

Aclarar primero que tanto las fuerzas de Van der Waals como eléctricas son situaciones límite, pues en realidad la superficie de las partículas es rugosa y con asperezas, con lo que el radio de contacto local es menor que el diámetro medio de la partícula y las fuerzas de Van der Waals disminuyen. Respecto a las fuerzas eléctricas se ha supuesto que están cargadas hasta el máximo permitido, lo que rara vez ocurrirá en un sistema real. En cualquier caso y dicho esto, vemos que las fuerzas capilares son dominantes en la mayor parte del rango de tamaños, y en torno a 3 veces ($2\gamma_L/w$) mayor que la fuerza de Van der Waals. La fuerza gravitatoria sobre la partícula es al menos dos órdenes de magnitud menor que cualquiera de las otras, y respecto a las fuerzas eléctricas, solamente la correspondiente a la carga según el régimen intermedio puede competir en magnitud con Van der Waals, aunque esto no implica que la influencia que las fuerzas eléctricas pueda tener en las fuerzas de adhesión netas entre partículas sea despreciable.

Esta discusión sobre la importancia relativa entre fuerzas es oportuna para introducir un número adimensional importante en el área de medios granulares; el número cohesivo de Bond, $Bo_g = F_a/mg$. F_a son las fuerzas atractivas o de adhesión entre partículas, independientemente de su naturaleza, y mg la fuerza gravitatoria. Si, por ejemplo, en un sistema de partículas existen fuerzas eléctricas y de Van der Waals, F_a será la resultante de la suma de ambas. A mayor número de Bond las partículas tienden a agregarse porque la adhesión vence al peso. Se suele tomar como límite el valor $Bo_g = 1$ para marcar la región entre material cohesivo y no cohesivo, aunque sólo de manera indicativa porque el paso de una a otra es difuso y depende de otros factores.

1.5.2. Fuerzas eléctricas

Por su importancia en los procesos industriales de filtración de gases en precipitadores electrostáticos y de lechos electrofluidizados, la relación entre los campos eléctricos aplicados en estos equipos y las fuerzas cohesivas resultantes entre las partículas ha sido motivo de estudio [49, 50] y [51]. Los dos primeros trabajos modelan la fuerza de atracción en polvos con empaquetamiento en estructura cúbica y hexagonal, mientras que el trabajo en lecho electrofluidizado considera el caso de partículas con un número de contactos con partículas vecinas que varía entre 6 y 12. Todos ellos tienen en común la aplicación de un campo eléctrico externo E_a que hace aumentar la cohesión en las capas de polvo, de manera que existe proporcionalidad entre las fuerzas y E_a de forma exponencial, $F_{elec} \propto E_a^\lambda$, con $\lambda = 1,2 - 1,5$.

El cálculo citado de Feng [48] ofrece resultados interesantes como que puede haber atracción neta entre dos partículas aun teniendo carga del mismo signo, especialmente si las constantes dieléctricas de éstas son mucho mayores que 1, $k \gg 1$, porque la polarización de los materiales es alta, o si la relación entre las cargas de una y otra partícula es tal que $Q_1 \gg Q_2$.

Sin embargo no se tiene en cuenta la presencia de terceras partículas en el entorno cercano, por lo que un tratamiento más realista se puede encontrar en el manual de Jones [52], donde el autor toma el caso de esferas dieléctricas con carga superficial, q , y una fracción f de la carga está localizada en una región de la superficie que hace contacto con un plano mientras el resto de la carga $(1-f) \times q$ se sitúa en el centro de la partícula (Figura 1.9a). La fuerza de adhesión total de una partícula sobre el plano es la suma de la interacción con la carga imagen en el plano y de la interacción con el resto de las partículas vecinas:

$$F_{total} = F_{imagen} + F_{interaccion}$$

Resolviendo para una estructura cuadrada bidimensional y propiedades de partículas de tóner obtiene la fuerza de adhesión total F_{total} en función de la fracción de carga localizada en parches, f (Figura 1.9b). Aun con la limitación de tratarse de un modelo 2D de esferas en lugar de uno tridimensional presenta resultados interesantes, como que F_{total} aumenta a medida que la carga se concentra en los parches de la superficie en lugar del centro (f crece). Distancias entre partículas más pequeñas $-\Xi/R-$ tienen el mismo efecto. Por último, el término debido a la interacción de la partícula con sus vecinas va decreciendo con f hasta que se hace nulo cuando $f=1$.

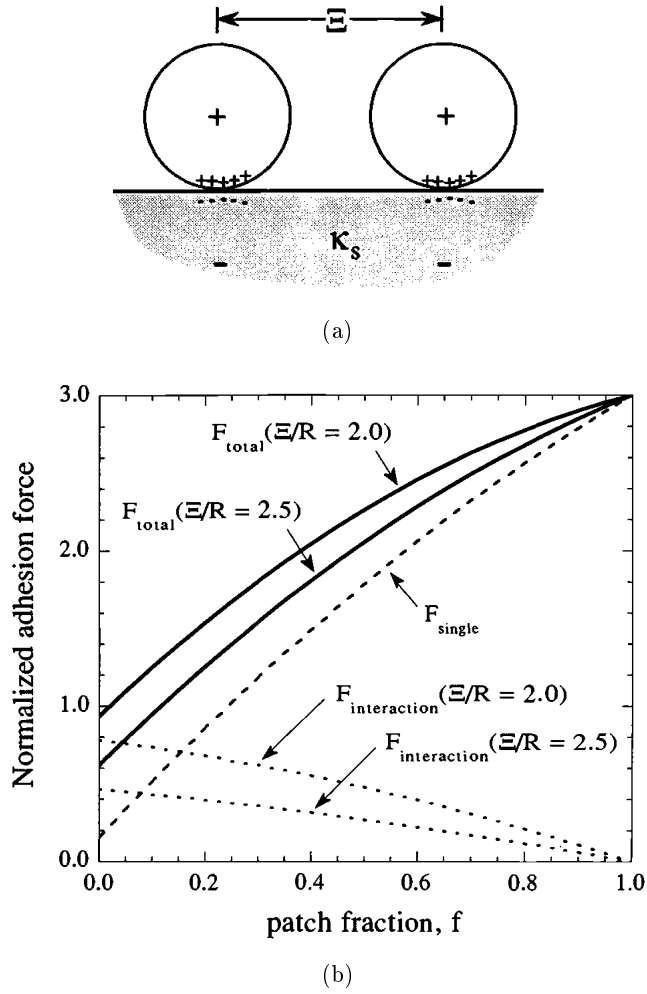


Figura 1.9: a) Configuración de esferas cargadas en contacto con una superficie y b) fuerzas de adhesión de una partícula sobre una superficie rodeada de una configuración 2D cuadrada de partículas cargadas, para datos típicos de tóner. F_{single} se corresponde con F_{imagen} y $F_{\text{interaction}}$, con $F_{\text{interaccion}}$. Adaptado de [52].

Capítulo 2

AFM: Microscopía de fuerza atómica

2.1. Introducción

En este capítulo describiremos las tareas llevadas a cabo con la técnica de microscopía de fuerza atómica, o AFM (Atomic Force Microscopy), que terminaron quedando incompletas por la preferencia que -por petición del organismo financiador- se le dio a otras líneas de trabajo dentro del proyecto.

El desarrollo e implementación de la microscopía de fuerza atómica desde la publicación de uno de los artículos fundacionales de esta técnica en la década de 1980 [53] se vio acelerado por el hecho de representar una técnica no destructiva relativamente barata y sencilla (sin preparación previa de muestra, sin requerimientos de vacío) para obtener imágenes de alta resolución de superficies, resolución que pronto llegó a alcanzar el nivel atómico [54].

Tanto AFM como otros modos de operación similares que hemos usado pertenecen en realidad a un grupo más amplio de técnicas de caracterización de superficies conocido como SPM (Scanning Probe Microscopy). Tienen en común el uso de una sonda con punta muy afilada -denominada micropalanca o cantilever- de radios de curvatura de decenas de nm ; con ella se barre la superficie de la muestra a la vez que se mide la interacción entre ambas. Se puede decir que la micropalanca es un sensor de fuerza de alta sensibilidad. Una buena calibración de la constante elástica de la micropalanca permite relacionar su desplazamiento con la fuerza mediante la ley de Hooke, proporcionando sensibilidades en las medidas que van desde μN hasta $< nN$.

El escaneo puede ocurrir en modo contacto si la punta de la micropalanca y la superficie están en contacto permanente durante el barrido, en modo separación si aquella se mantiene a una cierta distancia sobre la muestra, o intermitente si hay un golpeo discontinuo. Diferentes técnicas de SPM registran y miden diferentes interacciones, de las que se pueden derivar propiedades como adhesión, elasticidad, carga electrostática, topografía superficial,...

Más información sobre diferentes técnicas de SPM puede encontrarse en la referencia [55].

Si la triboelectricidad es un fenómeno eminentemente superficial resulta obvia la utilidad que un equipo de AFM puede proporcionar en este campo, por ejemplo al determinar factores que afectan a la carga por contacto, como el relieve y la rugosidad de las superficies. Aunque no sea posible controlar la carga transferida a la superficie durante un ensayo de AFM, sí que lo es el medir la fuerza debida a la interacción eléctrica entre la superficie cargada y la micropalanca. En [56] esto se hace al poner en contacto la micropalanca -que tiene una partícula unida a su extremo libre- y el sustrato, con un campo eléctrico uniforme presente. Al intentar separar la micropalanca del sustrato ésta se va flexionando debido a las fuerzas de adhesión entre partícula y superficie. El grado de deformación en el momento de la separación sirve para calcular la fuerza de interacción. Como es de esperar, observa mayor adhesión al sustrato a mayor campo eléctrico aplicado. En [57] y [58] también miden la fuerza durante el contacto de la partícula con la superficie, y de estos datos experimentales estiman la carga sobre la partícula asumiendo que está localizada en su zona inferior, la zona que hace el contacto con el sustrato. Las cargas por partícula que ofrecen son del orden de 0,01 fC y 0,1-10 fC, respectivamente.

Otra manera de medir fuerzas de interacción de naturaleza eléctrica es conocida como EFM (Electrostatic Force Microscopy) [59], donde la micropalanca “sobrevuela” la superficie y la escanea a una cierta altura h o bien se mueve en la dirección vertical a hacer contacto. El cambio en la fase o frecuencia de su oscilación está relacionada con el gradiente de fuerza en dirección vertical entre punta y superficie. En el primer caso se obtiene la distribución espacial del gradiente de la fuerza de interacción entre micropalanca y sustrato a una altura de la muestra. En el segundo caso se obtiene el gradiente de la fuerza de interacción en función de la separación entre micropalanca y sustrato. En nuestro trabajo se usó la opción de acercamiento y contacto de EFM para medir fuerzas.

Por último, con el modo KFM (Kelvin Force Microscopy) es posible determinar diferencias de potencial de contacto entre dos superficies, V_{cpd} , tan importantes para los modelos teóricos propuestos de transferencia de carga en triboelectricidad. La existencia de carga superficial es detectable en KFM, pues zonas cargadas tienen un mayor valor de V_{cpd} [60,61].

2.2. Equipo y procedimientos de medida

El equipo de AFM es un microscopio comercial (Molecular Imaging™) disponible en el Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla. Además del equipamiento básico se tiene licenciado un módulo específico para medidas KFM y el módulo Resiscope para medidas de resistencias eléctricas.

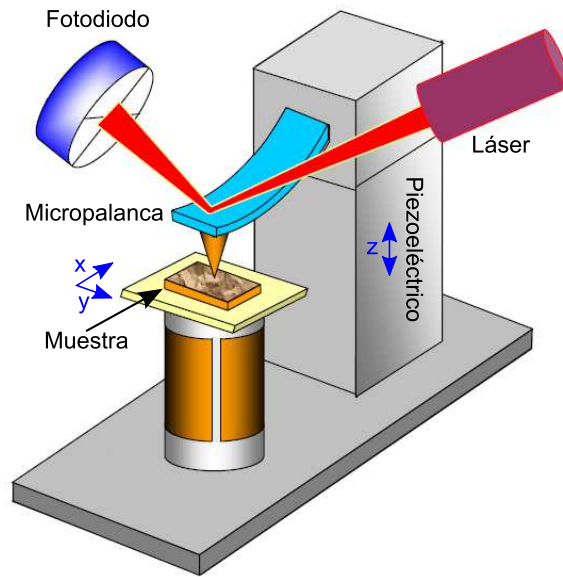


Figura 2.1: Diagrama del microscopio de fuerza atómica, AFM. Adaptado de [62]

Entre los componentes básicos del equipo (Fig.2.1) están el soporte para la muestra, la micropalanca -sujeta a un material piezoeléctrico que controla su movimiento vertical-, un haz láser que refleja en la cara superior de la micropalanca, y un array de fotodiodos que recoge el haz reflejado y lo transforma en una señal de voltaje proporcional al movimiento de flexión y torsión de la micropalanca. El equipo consta además de un ordenador y la electrónica correspondiente para controlar los componentes, así como posicionadores de precisión para mover la muestra en el plano horizontal.

Un paso previo común en las sesiones es la obtención del espectro de oscilación de la micropalanca libre. Encontrándose lejos del sustrato para asegurar que oscile de forma libre se impone desde el piezoeléctrico una oscilación periódica a la vez que se mide la amplitud del movimiento en la punta de la micropalanca. Haciendo un barrido de frecuencias se obtiene el espectro de oscilación, detectándose así la frecuencia de resonancia del cantilever como un pico de máxima amplitud (Fig. 2.2). Este barrido se realiza normalmente antes y después de cada experimento a modo de comprobación de la integridad del cantilever, ya que fenómenos como deterioro o adhesión/pérdida de masa son detectados como un desplazamiento en la frecuencia del pico. A continuación detallaremos los diferentes procedimientos de medida que se han usado:

1. Modo “acústico”: Con este modo se obtiene la topografía de una superficie. Ajustada una frecuencia de oscilación f_o (Fig.2.2) ligeramente

por debajo de la correspondiente al pico de resonancia, también se elige el parámetro “setpoint”, que representa un porcentaje de la amplitud a frecuencia f_0 . De este modo el piezoeléctrico comienza a descender la micropalanca hacia el sustrato hasta que llega a separaciones en que la amplitud de oscilación en la punta empieza a atenuarse por el contacto con la superficie. Cuando detecta que esta atenuación es suficiente para alcanzar el valor del “setpoint” el equipo considera que ha alcanzado el grado de interacción deseado con la muestra. Finalmente se hace desplazar la micropalanca en el plano horizontal a lo largo de líneas de longitud l para escanear un área de muestra de dimensiones $a \times l$, con a siendo la distancia barrida en dirección perpendicular a las líneas. A mayor número de líneas para barrer el área en cuestión mayor será la resolución de la imagen, pero también llevará más tiempo conseguirla. Durante el escaneo del área el piezoeléctrico ajusta la altura sobre la muestra h para mantener una amplitud de oscilación de la micropalanca constante e igual al “setpoint”. La imagen de topografía se forma con la señal de corrección (el voltaje aplicado al piezoeléctrico para mantener la amplitud) multiplicada por la sensibilidad del piezoeléctrico, que tiene unidades de nm/V. Otra imagen importante es la de amplitud (desviación entre la amplitud de oscilación medida en la micropalanca y la correspondiente al “setpoint”), pues ayuda a identificar zonas con grandes cambios de pendiente. Esto es así porque el bucle de retroalimentación mantiene constante la amplitud de oscilación de la micropalanca. Sólo cuando hay un rasgo topográfico con una pendiente muy brusca el bucle de retroalimentación no consigue momentáneamente mantener la amplitud de oscilación. Por eso la señal de amplitud (que más correctamente debería llamarse señal de error de la amplitud) muestra sólo los rasgos topográficos de la imagen donde hay bordes o pendientes fuertes. Cada línea se escanea tanto en un trayecto de ida como de vuelta, de manera que se tienen dos imágenes de topografía y de amplitud, que serán iguales si la superficie no es modificada durante el contacto con la micropalanca. También es necesario que los parámetros del bucle de retroalimentación sean los óptimos. De hecho la forma de optimizar los parámetros es hacer que las trazas de ida y vuelta sean lo más similares posible. No siempre se consigue que sean iguales, en especial si la topografía del sustrato tiene rasgos con pendientes fuertes o si el sustrato tiene rasgos más agudos que la punta de la micropalanca.

2. El modo KFM (Kelvin Force Microscopy) [63, 64] (Fig.2.3) toma su nombre del famoso científico del siglo XIX, que creó un aparato para medir potenciales electrostáticos superficiales al montar un condensador de placas planas paralelas en el que la superficie problema es una de ellas, y la otra placa se vibra a una frecuencia de manera que la ca-

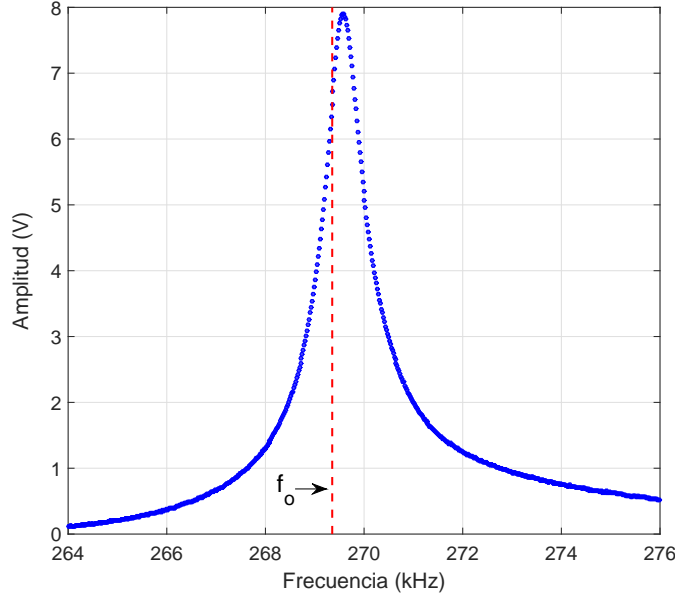


Figura 2.2: Detalle del espectro de frecuencias de una micropalanca libre.

pacidad del condensador cambia durante la vibración y se genera una corriente eléctrica alterna en el circuito siempre que haya una diferencia de potencial continuo entre ellas. Si se aplica un potencial a una de las placas para que la intensidad de corriente se anule, se cumple que éste es igual a la diferencia de potencial superficial de las placas. La técnica KFM es equivalente a este sistema, pero una placa vibratoria del condensador es la punta de la micropalanca, y la segunda placa, la muestra. En este montaje la micropalanca ha de ser conductora eléctrica, y aunque el sustrato no, la base sobre la que éste se apoya sí que se conecta a potencial cero. Además de la oscilación periódica en la punta ($\omega_o = 2\pi f_o$) y del voltaje de compensación, V_{dc} , se aplica una señal alterna $V_{ac} \sin(\omega_{ac} t)$ con $\omega_{ac} \ll \omega_o$. La fuerza electrostática resultante induce una oscilación en la micropalanca con frecuencia ω_{ac} . Si C es la capacidad del condensador formado por la punta y la superficie de muestra, la fuerza eléctrica resultante en la coordenada vertical h se escribe como [65]:

$$F_{elec} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} [V_{dc} - V_{cpd} + V_{ac} \sin(\omega_{ac} t)]^2 \quad (2.1)$$

donde V_{cpd} es el potencial de contacto entre superficies, o como se expuso en el capítulo introductorio, la diferencia en las funciones trabajo de ambas superficies y que juega un papel fundamental en los modelos de mecanismos de transferencia de carga por contacto. Desarrollando

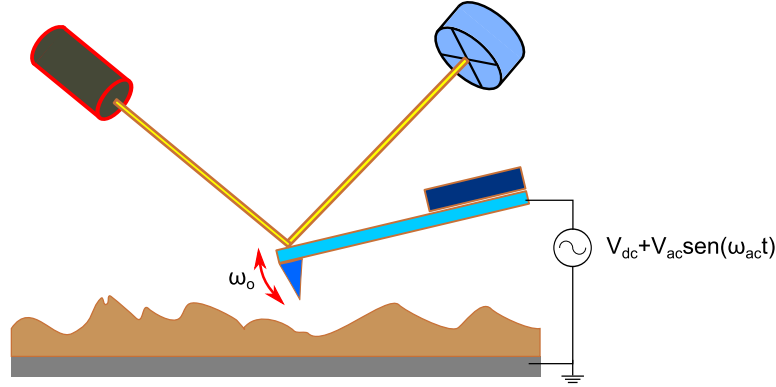


Figura 2.3: Modo de operación KFM.

la expresión se obtienen tres términos, entre los cuales hay uno que depende de la frecuencia ω_{ac} , y que se convierte en cero cuando V_{dc} y V_{cpd} se hacen iguales. Precisamente, durante el barrido con la punta a una distancia h constante la electrónica del equipo detecta ese término de oscilación y lo intenta minimizar variando V_{dc} , con lo que indirectamente se mide V_{cpd} .

3. Modo EFM (Electrostatic Force Microscopy): Con la micropalanca oscilando libremente lejos del sustrato a una frecuencia f_o cercana a la de resonancia natural se añade un potencial eléctrico continuo V_{dc} entre punta y superficie. Se comienza entonces un acercamiento vertical hasta realizar contacto, y a continuación una separación hasta volver a la altura inicial. Tanto en el recorrido de ida como en el de vuelta, cuando la interacción entre punta y superficie es significativa la amplitud y fase de oscilación cambian respecto al estado libre. El equipo registra los valores de amplitud, fase (ϕ) y deflexión (deformación) de la micropalanca. El desfase $\Delta\phi$ respecto a la oscilación libre se puede relacionar con el gradiente de fuerzas en dirección vertical [59]:

$$\frac{\Delta\phi}{Q} = -\frac{\alpha}{k_N} \frac{\partial F_{tip}}{\partial h} \quad (2.2)$$

donde k_N es la constante elástica de la micropalanca, $\alpha = 0,91$ para micropalancas rectangulares, h es la coordenada vertical y Q es el factor de calidad de la micropalanca, que representa la relación entre energía almacenada en la micropalanca y energía que se pierde por fricción viscosa con el medio, en cada ciclo. En fluidos pocos viscosos como el aire, $Q \gg 1$, y se calcula a partir del espectro de resonancia libre (Fig.2.2). De acuerdo con Sader [66], se toma el espectro de potencia (cuadrado de la amplitud) de la micropalanca en aire y se realiza un

mejor ajuste a la expresión:

$$P(\omega) = A + \frac{B\omega_{res}^4}{\left[(\omega^2 - \omega_{res}^2)^2 + \left(\frac{\omega\omega_{res}}{Q}\right)^2\right]}$$

A , B y Q son parámetros de ajuste, y ω_{res} es el pico de máxima amplitud de oscilación. Por ejemplo, en los datos de la figura 2.2 el pico está en $\omega_{res} = 2\pi(269,6 \times 10^3)$ rad/s, y arroja un factor de calidad $Q = 392$.

Aunque la constante elástica está especificada por el fabricante, detallaremos en la sección de resultados uno de los métodos posibles para determinar su valor experimentalmente.

4. Por último describiremos una medida adicional para la medida de conductividad, en el que se necesita una electrónica bajo licencia de nombre comercial Resiscope y una micropalanca conductora. Esta electrónica permite medir corrientes eléctricas entre la micropalanca y el sustrato en el rango $fA - mA$ [67]. Se puede escanear la superficie en modo contacto con la punta mientras se aplica una diferencia de potencial entre ésta y la muestra. A partir de la corriente medida en el circuito se deriva la resistencia en el contacto micropalanca-superficie. Es necesario por tanto un buen contacto en la zona de medida. En las pruebas que hicimos con este equipo no barriamos la superficie, simplemente se mantenía contacto permanente con la punta de la micropalanca y se aplicaba un rango de voltajes a la vez que se registra la intensidad de corriente.

Cuando se necesitó adherir una partícula a la punta de la micropalanca el proceso es similar al descrito por Ralston [68]. Para partículas cohesivas se realizaba una dispersión en isopropanol que se pulverizaba en una superficie plana a la que quedan fijadas cuando el alcohol se evapora. La micropalanca está sujeta y controlada por unos micromanipuladores, y con ellos se acerca a un filamento con una gota de adhesivo epoxi conductor en uno de sus extremos. Se moja la punta de la micropalanca en la gota y después se lleva la punta hacia una de las partículas o aglomerado de la superficie contra la que se provoca el contacto, quedando unidas por el adhesivo. Toda la escena está iluminada dentro del campo de visión de un microscopio óptico invertido para facilitar las maniobras. Tras un tiempo de espera suficiente el adhesivo epoxi endurece y la partícula/aglomerado queda fijada.

2.3. Resultados

Las micropalancas usadas están fabricadas en silicio con sección trapezoidal. Cuando se quieren medir resistencias eléctricas la micropalanca ha

de ser buena conductora; se usan entonces unas con recubrimiento de Pt-Ir sobre la base de Si (Fig.2.4). Estas micropalanca también son útiles para el modo KFM y el de EFM. En este modo de operación es necesario conocer la constante elástica k_N (ec.2.2), que para el caso de el modelo recubierto de Pt-Ir el fabricante especifica como 37 N/m. Una micropalanca sin embargo puede ser considerada como una viga empotrada por un extremo sometida a flexión por una carga puntual aplicada en su extremo libre. Si P es esta carga en el extremo y $w(L)$ el desplazamiento en ese mismo punto, la constante de rigidez es $k_N = P/w(L)$. En teoría de elasticidad si la viga es de planta rectangular el desplazamiento vale:

$$w(L) = \frac{1}{3} \frac{PL^3}{EI} \quad (2.3)$$

Con E el módulo de elasticidad del material e I el segundo momento del área. Por tanto k_N se puede reescribir como:

$$k_N = \frac{3EI}{L^3} \quad (2.4)$$

En donde I se corresponde al momento de una sección trapezoidal. A partir de las dimensiones (tabla 2.1) obtenidas por microscopía confocal en nueve micropalanca conductoras, calculamos un valor medio de $\bar{k}_N = 31 \pm 20$ N/m.

2.3.1. EFM

Estas son las primeras medidas que se hicieron. Su objetivo era determinar si era posible medir fuerzas eléctricas con el equipo de AFM y el alcance de estas. Por ese motivo no se usaron partículas, sino un sustrato delgado de oro. La figura 2.5 son las curvas de amplitud de oscilación, fase y deflexión de una medida con un voltaje de 5 V entre punta y sustrato, durante el acercamiento, contacto y alejamiento entre ambos. Hemos marcado diferentes zonas:

- a) En este tramo la amplitud aumenta a forzamiento constante. La fuerza de interacción entre micropalanca y sustrato modifica la frecuencia de resonancia de la micropalanca aproximándola a la frecuencia de forzamiento. Esta es la región en la que se puede calcular el gradiente de la fuerza de interacción entre micropalanca y sustrato.
- b) En todo este tramo la micropalanca está en contacto intermitente con el sustrato.
- c) Este punto identifica el momento en que la micropalanca deja de oscilar y queda pegada al sustrato.

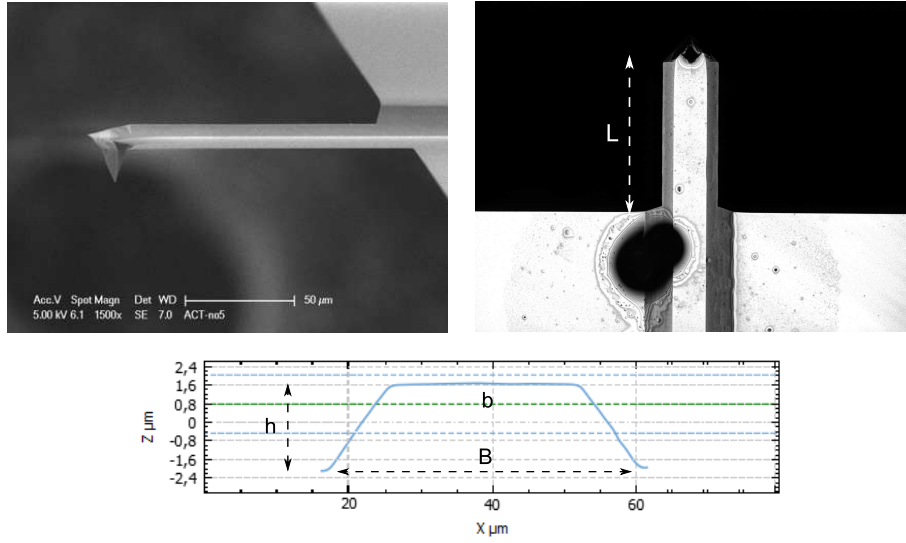


Figura 2.4: Izqda: Fotografía SEM de micropalanca conductora (modelo ANSCM Pt-Ir, Applied Nanostructures, Inc.). Dcha: Imagen por microscopía óptica confocal. Centro, perfil de la sección transversal, obtenidas con el microscopio confocal (Sensofar S-Neox).

L	B	b	h	\bar{k}_N
114,3	43,6	25,9	3,0	$31 \pm 20 \text{ N/m}$

Tabla 2.1: Valores medios de las dimensiones típicas medidas en 9 micropalancas conductoras (μm), y la constante de rigidez calculada.

- d) En esta región hay un cambio leve en el desfase conforme la micropalanca se acerca al sustrato.
- e) Punto en el que la micropalanca comienza a hacer presión contra el sustrato.

Una vez que se hace contacto, la deflexión de la palanca crece porque se curva cada vez más a medida que el piezoeléctrico intenta disminuir h . El punto de distancia $h = 0$ se determina a partir del vértice de la curva de deflexión en el trayecto de descarga (vuelta). Tomando el intervalo de h en el que ocurre el cambio de amplitud de la zona a), identificamos los valores de ϕ para el mismo intervalo y se integra numéricamente con la ecuación 2.2, con $k_N = 40 \text{ N/m}$ y $Q = 155,6$. Los resultados están presentados en la figura 2.6 para seis ensayos, sin voltaje aplicado y con $V_{dc} = 5 \text{ V}$. Comparando las curvas se aprecia un claro aumento de la fuerza de interacción cuando hay campo eléctrico. Como esta es la única diferencia entre unos ensayos y otros,

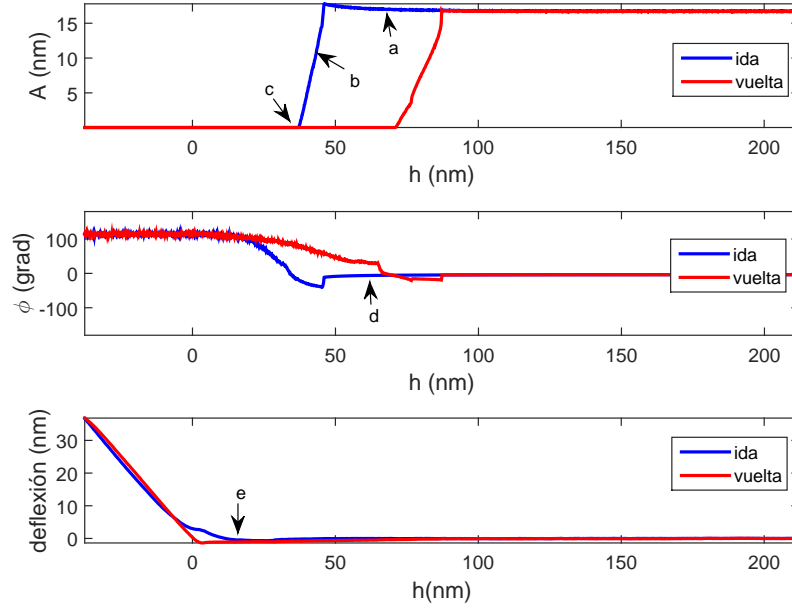


Figura 2.5: Amplitud de oscilación, fase y deflexión de una micropalanca durante los trayectos de ida y vuelta al sustrato de oro con un potencial eléctrico de $V_{dc} = 5 \text{ V}$ aplicado.

se puede estar seguro de que lo que se mide con el incremento en F_{int} se debe a las fuerzas eléctricas generadas al crear el campo.

2.3.2. KFM

Para comprobar que se pueden realizar medidas de potencial de contacto hicimos un experimento similar al de Zhou [69]. Se deposita una capa de material plástico aislante sobre un disco de acero, y se escanea un área de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ en modo acústico con la micropalanca conductora, aplicando una diferencia de potencial entre el disco y la punta de 6 V , con el disco conectado a tierra y con la intención de que haya transferencia de carga entre la punta y la superficie aislante. La figura 2.7 incluye las medidas con KFM de la topografía y el potencial de contacto V_{cpd} en el sustrato a) antes y b) después del barrido con los 6 V entre punta y disco. El área total es de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$. Las imágenes de topografía permanecen inalteradas, y sin embargo hay una zona brillante (de mayor potencial según las escalas) después de la transferencia de carga con la punta. Además la zona más brillante tiene una extensión similar a aquella en la que se transfirió la carga. El tiempo transcurrido entre las medidas a) y b) es de unos 30 minutos. El potencial de contacto cambia porque los electrones transferidos a la superficie se disponen en niveles por encima del nivel de Fermi de la capa de plástico y por tanto hacen disminuir

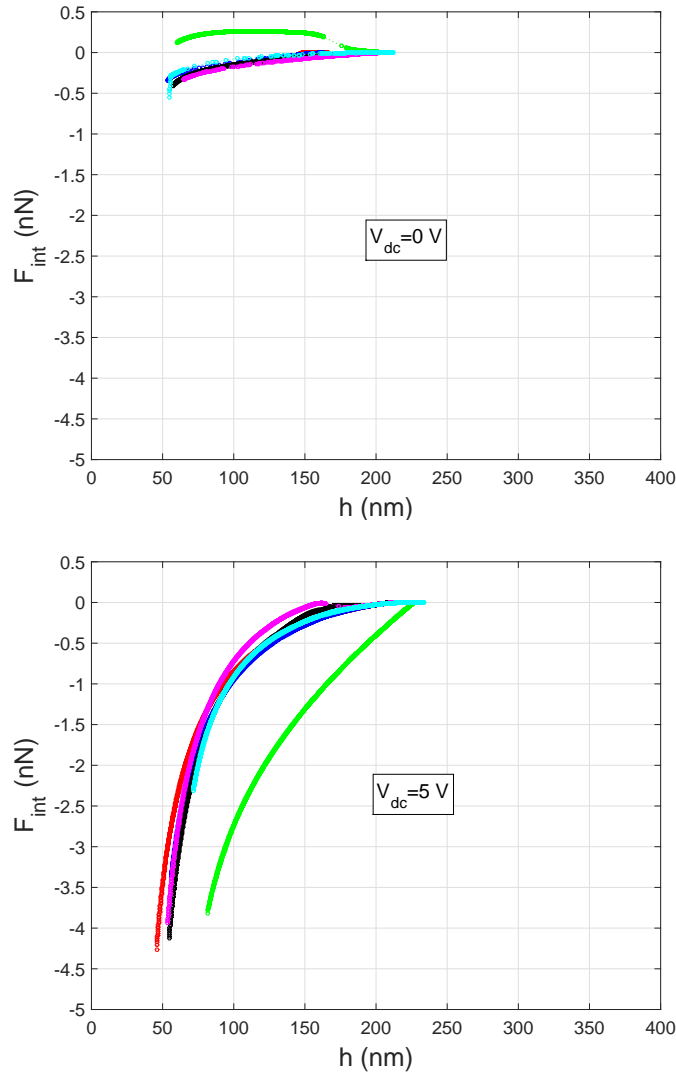


Figura 2.6: Fuerzas de interacción entre micropalanca y sustrato de Au en función de la distancia para potenciales eléctricos aplicados de $V_{\text{dc}} = 0$ y $V_{\text{dc}} = 5 \text{ V}$.

la función trabajo de la superficie. En el caso de un dieléctrico, es de esperar que esos electrones estén en estados localizados de la superficie y por tanto, sean relativamente inmóviles. Estas medidas nos hicieron ver la posibilidad de observar carga eléctrica superficial con nuestro equipo de AFM.

El mismo procedimiento se usó para dos muestras de partículas adheridas a una capa de adhesivo suave (PDMS) esparcido sobre un disco de cobre (Fig.2.8 y 2.9). Unas partículas eran fécula de maíz, y la otra, bolas de vidrio entre $5\text{-}50 \mu\text{m}$ (especificaciones de los materiales en el capítulo 4). Se

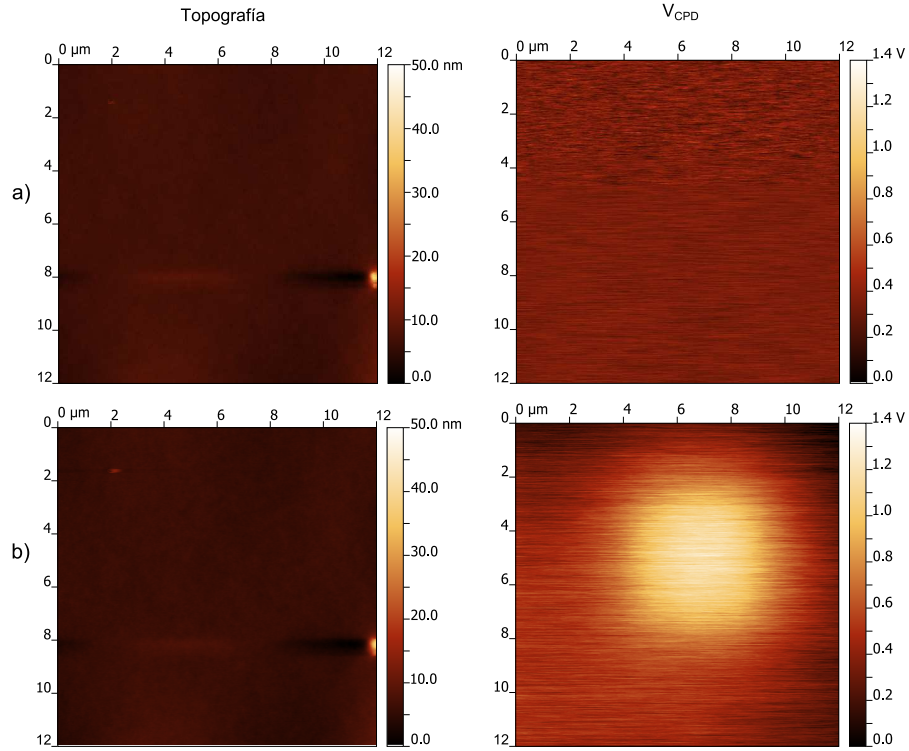


Figura 2.7: Topografía y potencial de contacto en una película de material aislante ($12 \times 12 \mu m^2$) a) antes y b) después de escanear una región de $4 \times 4 \mu m^2$ con una diferencia de potencial de 6 V aplicado entre micropalanca y disco de acero.

escaneó la topografía de la partícula en modo KFM, en una zona en la que previamente se había barrido la superficie con una diferencia de potencial entre micropalanca y disco de acero de 6 V para generar carga superficial, con la idea de que si la carga se acumula preferentemente en algunos sitios, esto se vería revelado en el barrido de KFM. Antes de discutir este aspecto comentaremos la topografía de ambas muestras, que en el caso de la fécula (Fig.2.8a) posee rugosidad con una variación máxima de unos 300 nm según la escala adjunta. Destaca una aspereza en la parte baja de la imagen, que se puede observar con nitidez en la imagen de amplitud (Fig.2.8b). Ya se mencionó en un apartado anterior que la señal de amplitud es especialmente útil para detectar los cambios de pendiente bruscos. La topografía de la bola de vidrio (Fig.2.9a y 2.9b) revela imperfecciones en la superficie que parecen ser restos de material adheridos, con una aspereza en la parte central que destaca sobre el resto. Por lo demás el aspecto de la superficie es bastante liso. Esto se confirma al representar la sección de la topografía (Fig.2.9c) según las líneas A-B y B-C dibujadas, donde además se aprecia la curvatura de la partícula de vidrio. El primer tramo del perfil A-B tiene una pendiente ne-

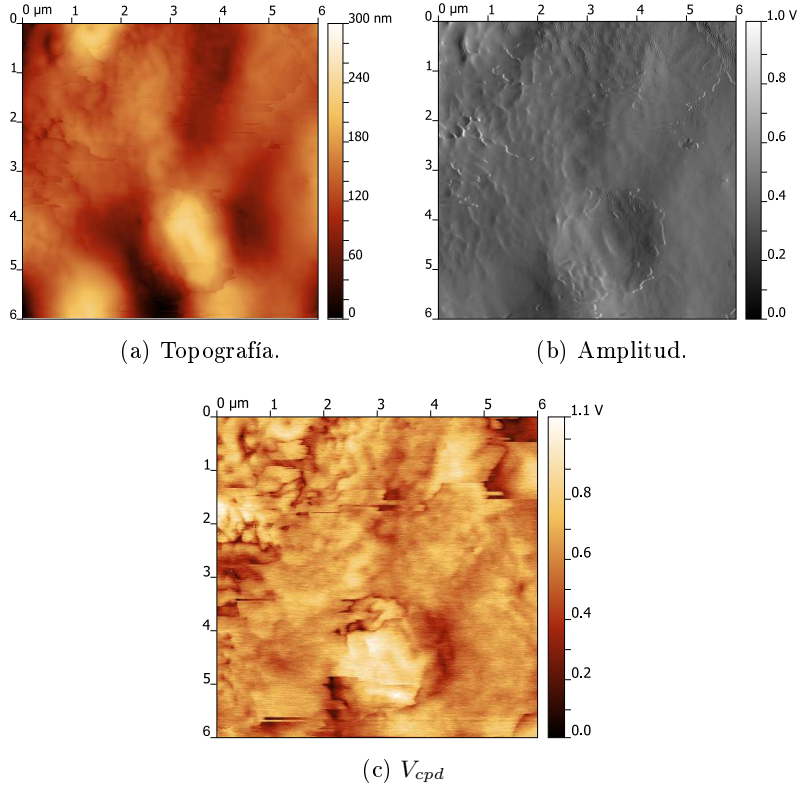


Figura 2.8: Topografías y potencial de contacto de una partícula de fécula de maíz en la que previamente se ha generado carga eléctrica haciendo un escaneo en modo acústico con una diferencia de potencial entre micropalanca y disco de acero.

gativa muy acuciada, posiblemente de alguna partícula vecina. Si obviamos este trozo se pueden ajustar los perfiles A-B y B-C a una parábola, obteniendo que el radio de curvatura promedio son $\rho = 31,4 \mu\text{m}$. Como veremos en capítulos posteriores, el radio medio de este material obtenido con una técnica estándar normalizada (ISO-13320-1) es de $16,9 \mu\text{m}$. Esta estimación del radio de curvatura de la partícula no se hizo con las partículas de fécula por su baja esfericidad.

Respecto a las imágenes KFM de potencial de contacto (Fig.2.8c y 2.9d) las zonas con mayores valores de V_{cpd} coinciden principalmente con la posición de las asperezas. Esto podría indicar que la carga eléctrica existente se ha distribuido de tal forma que queda concentrada en ellas. Sin embargo esta correlación también puede tener otras causas, por ejemplo que la topografía de la superficie provoque una variación en la fuerza eléctrica entre micropalanca y muestra porque la capacidad eléctrica C que aparece en la ecuación 2.1 depende de la geometría del sustrato y micropalanca [65, 70]. También hemos de tener en cuenta que las partículas y la película poliméri-

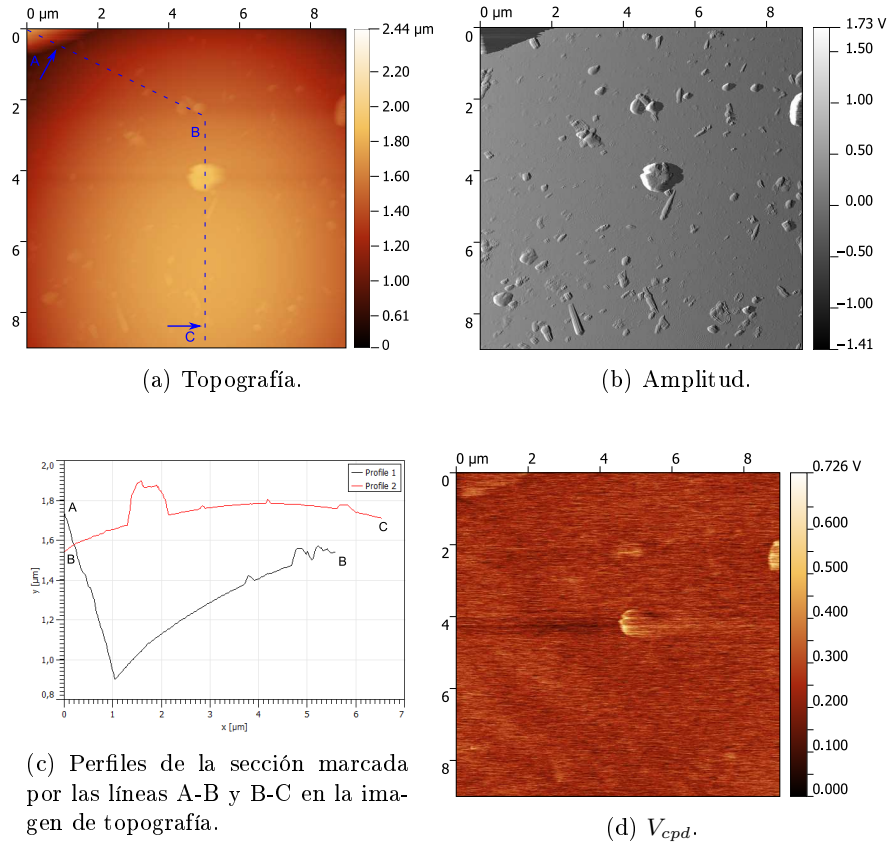


Figura 2.9: Topografías, perfil de sección y potencial de contacto de un área de $9 \times 9 \mu m^2$ de bola de vidrio $5\text{-}50 \mu m$ depositada sobre PDMS y cargada previamente con un potencial punta-sustrato de $6 V$.

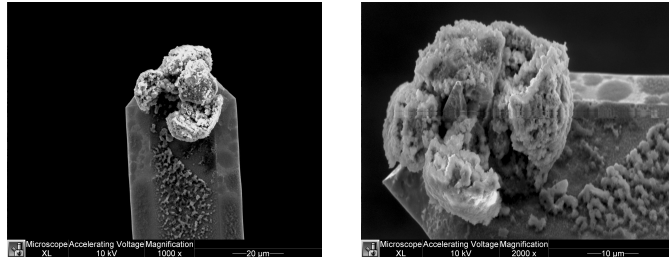
ca de PDMS son medios dieléctricos, y quien se conecta a tierra es el disco conductor situado por debajo. Entonces la superficie de la partícula es en realidad una tierra flotante cuyo potencial eléctrico depende de la resistividad partícula-PDMS. A mayor resistividad, menor será la transferencia de carga con la micropalanca porque menor diferencia de potencial eléctrico habrá entre ésta y la partícula. La resistividad de partículas y medios granulares en general es un tema importante en triboelectricidad y dedicaremos un capítulo completo de esta tesis al tema. Esto nos lleva a hablar sobre las pruebas que se realizaron con el módulo Resiscope, precisamente para caracterizar la resistividad superficial de partículas aisladas.

2.3.3. Resistividad

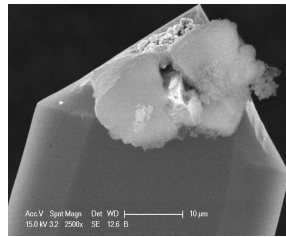
Ya que no pudimos medir sin ambigüedad la distribución de la carga eléctrica sobre una partícula tratamos de medir su conductividad superficial directamente, puesto que como se verá en temas posteriores la conductividad superficial de las partículas es uno de los factores que determina la carga total acumulada en un asiento de un medio granular. Se adhirieron partículas a una micropalanca conforme a lo descrito en la sección 2.2 y se pusieron en contacto con una placa metálica pulida conectada a tierra, midiendo la intensidad de corriente en el circuito en función del voltaje para derivar la correspondiente resistencia eléctrica debida a la partícula. Se pegaron partículas de dos materiales, Sipernat 320DS (sílice con superficie hidrofílica) y bola de vidrio de 5-50 μm (Fig.2.10). Como se aprecia en las fotografías 2.10a y 2.10b, los aglomerados de sílice son estructuras abiertas y de alta porosidad. Las medidas de resistividad eléctrica no tuvieron éxito porque en los sucesivos intentos los aglomerados de sílice no soportaban las tensiones al hacer contacto con el sustrato conductor para realizar la medida, con lo que se terminaba desprendiendo a veces una masa parcial y otras totalmente, pero imposibilitando siempre la medida de resistencia. Por su parte las bolas de vidrio terminaban despegándose de la resina (Fig.2.10c). La fuerza de contacto a la que fueron sometidos los aglomerados de sílice durante la medida de resistividad se puede estimar porque conocemos la curva de deflexión de la micropalanca cuando hay contacto (Fig.2.5). Durante el ensayo la punta tenía una deflexión de 9,3 nm, y su constante de rigidez son 53,7 N/m, luego la fuerza de compresión sobre el aglomerado fue de $9,3 \times 53,7 \sim 0,5 \mu\text{N}$.

2.4. Resumen

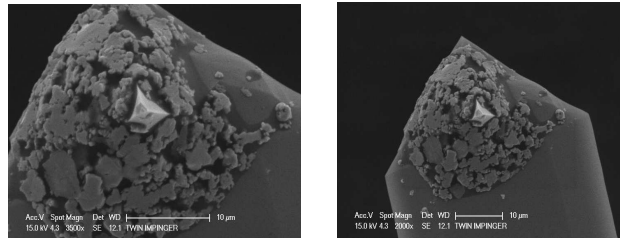
En este capítulo se han descrito medidas en AFM encaminadas a caracterizar propiedades superficiales de partículas que son importantes en el fenómeno de la triboelectricidad, como topografía de superficies, potenciales de contacto, resistividad superficial y fuerzas de interacción electrostática. Aunque el trabajo descrito está inacabado por la preferencia que se otorgó a otras líneas de trabajo, podemos argumentar que en las pruebas de KFM no se pudo discriminar en la señal de V_{cpd} la influencia de la carga respecto a la de topografía. En la medida de la resistencia superficial las partículas se veían alteradas morfológicamente por el contacto con la superficie, no siendo posible obtener relación entre la naturaleza del material y su resistividad. En EFM se pudo diferenciar el efecto de un campo eléctrico en la fuerza de interacción entre micropalanca y sustrato.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.10: Fotografías de microscopio electrónico de barrido de micropalancas conductoras con a), b) Sipernat 320DS adherido y c) restos de adhesivo epoxi tras desprenderse la bola de vidrio de 5-50 μm .

Capítulo 3

Carga en polvos dispersados

3.1. Introducción

Dispersados y suspendidos en un gas, los medios granulares son usados de manera frecuente en la industria, bien sea en reactores de lecho fluidizado o en sistemas de transporte. Uno de los efectos de la dispersión gaseosa es la desagregación de aglomerados de partículas por las fuerzas de impacto y tensiones de cizalla, incrementando la superficie específica libre del sistema. A mayor superficie disponible, más grande es la posibilidad de generación de carga eléctrica superficial por contacto. La medida del nivel de carga eléctrica superficial en partículas aisladas o aglomerados de éstas es interesante no sólo desde el punto de vista de la investigación sino para algunas aplicaciones como la impresión por xerografía o el recubrimiento/pintado de superficies con pistolas electrostáticas. Por ejemplo, en el primer caso conviene que en las partículas de tóneres de impresión haya una distribución q/m (carga/masa) estrecha y cercana al valor óptimo $(q/m)_o$ porque así aumenta la eficiencia en la etapa de transferencia del tóner al papel [8].

Hay diferentes maneras de abordar la medida de la carga en partículas aisladas. Los dos ejemplos que siguen son casos en los que se miden la carga total de un número limitado de partículas con un tamaño bien definido, de manera que se pueda estimar la carga por partícula. En la Ref. [71] se dejan caer las partículas por gravedad en el seno de un campo eléctrico, de manera que migran en una u otra dirección dependiendo de su carga hasta depositarse dentro de recipientes distintos, situados a distintas distancias de uno u otro electrodo. Cada recipiente recoge partículas con relación q/m y signo de carga similares. El segundo ejemplo [72] es una técnica que hace a las partículas impactar contra diferentes etapas conectadas a electrómetros que medirán una carga eléctrica total mayor a mayor número de partículas impactadas. Las partículas llegan a una u otra etapa en función del rango de tamaño en que estén. La técnica que presentamos en este capítulo, denominada "Particle Tracking Velocimetry" (PTV), pertenece a otro grupo

de técnicas; aquél capaz de analizar la carga eléctrica en cada una de las partículas que componen la muestra. La PTV tiene como principio básico el seguimiento de la trayectoria de partículas y aglomerados cargados previamente, dispersados en un gas y que caen por gravedad en una región del espacio con un campo eléctrico. La captura de la trayectoria se realiza con una cámara de alta velocidad, y el análisis detallado de dicha trayectoria con la base teórica adecuada permite averiguar el nivel de carga eléctrica y tamaño equivalente de las partículas analizadas. La técnica PTV ha sido utilizada en un trabajo anterior [73] para estudiar aglomerados de nano-sílice fluidizados, aunque en el trabajo que presentamos se consiguió implementar el montaje y cálculos necesarios para distinguir el signo de la carga eléctrica además de su magnitud.

Citaremos a continuación otras técnicas disponibles y equivalentes al PTV en tanto que miden carga en partículas individuales, algunas con la posibilidad de discernir -como el PTV- la polaridad de la carga y otras no. Primero, el E-SPART [74], que se distribuye como un equipo comercial (Figura 3.1a). Con la excitación acústica de las partículas al pasar por una celda interior se deriva su diámetro aerodinámico. Al mismo tiempo, un campo eléctrico continuo provoca una componente de velocidad -velocidad de migración- en la partícula debida a la carga eléctrica, componente que se mide por velocimetría láser Doppler. Con la velocidad de migración, el diámetro y un equilibrio de fuerzas sobre el sistema, el signo y la carga son calculados. En el artículo original los autores miden las relaciones q/m de tóneres de impresión con diámetro medio $d_p = 10 \mu\text{m}$. Otra técnica de análisis [75] es el "motion analysis system" (PMAS, figura 3.1b), que usan para tamaños de partícula $d_p = 40-90 \mu\text{m}$ en el que un campo eléctrico continuo y horizontal entre dos placas planas paralelas desvían las partículas cargadas hacia el electrodo correspondiente. Midiendo la velocidad en la dirección horizontal y el electrodo hacia el que van dirigidas, los autores pueden deducir carga y polaridad sobre la superficie de la partícula tras obtener la solución analítica al caso del movimiento de una partícula esférica bajo fuerzas de arrastre de un fluido y fuerzas eléctricas. Las fuentes de error principales en esta técnica provienen de la gran concentración de partículas en el espacio entre electrodos, que lleva a recorridos libres medios de partícula muy cortos: cuando ocurre un impacto la transferencia de carga y cantidad de movimiento entre partículas modifica el estado de éstas. Otra objeción sería que los autores analizan sólo dos imágenes para deducir la velocidad media de cada partícula. En la referencia [76] se mide la carga superficial en partículas aisladas ($d_p = 100-500 \mu\text{m}$) al caer desde un recipiente por el interior de una columna vertical en la que se ha hecho vacío (Figura 3.1c). Una cámara rápida también se deja caer por gravedad en el mismo instante en que el agujero de salida del recipiente se abre. Cámara y partículas se aceleran así a la vez, y se graba la trayectoria de las partículas. En el interior de la columna hay dos electrodos planos con una diferencia de potencial aplicada. Las partícu-

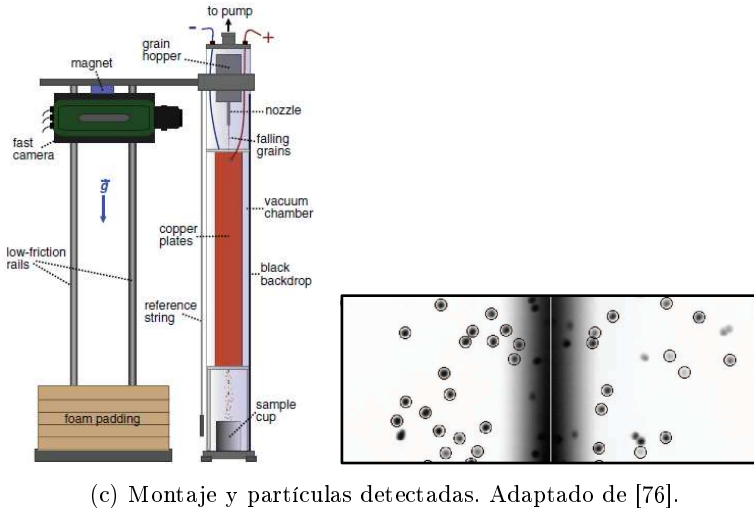
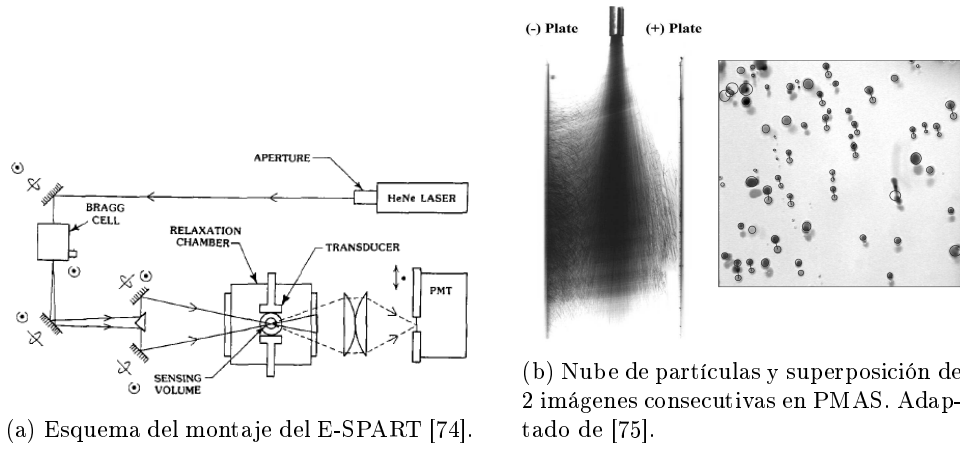


Figura 3.1: Ilustraciones de técnicas experimentales para medir carga en partículas individuales dispersadas en un gas o en vacío.

las se desvían hacia uno de los electrodos según su carga, y como no hay rozamiento con el aire, el término de fuerza de arrastre sobre la partícula se desprecia.

Comparando con los trabajos mencionados, la técnica PTV es más similar a la PMAS que a cualquiera de las otras, tanto porque ambas analizan la trayectoria registrada de partículas eyectadas en gas en el seno de un campo eléctrico, como por la física detrás del análisis de las trayectorias, en la que las fuerzas relevantes son la gravitatoria, eléctrica y de arrastre/rozamiento en un fluido. Una diferencia significativa sin embargo es que en PTV la trayectoria de las partículas es tomada en condiciones de movimiento estacionarias

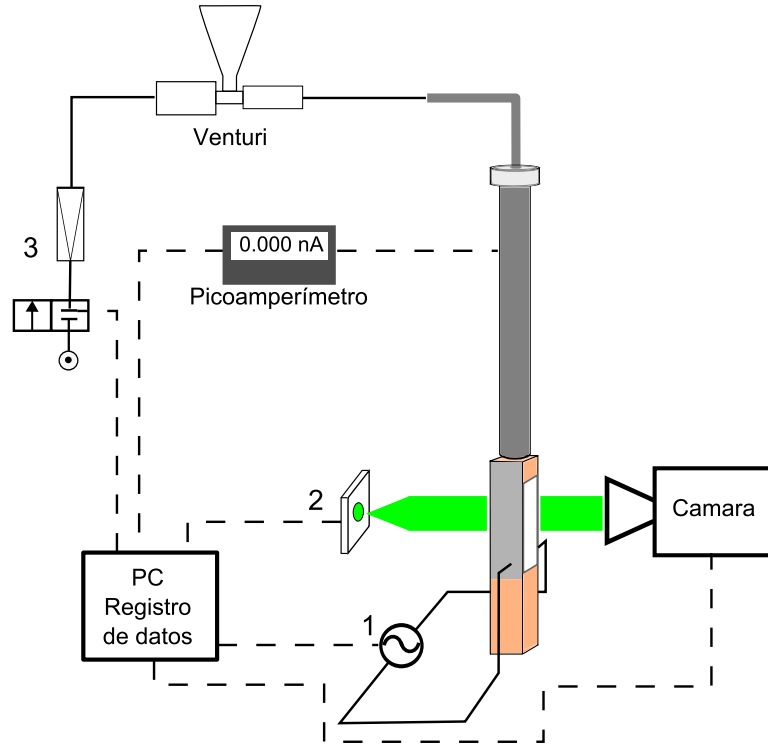


Figura 3.2: Diagrama del montaje experimental de PTV para medida de carga media en partículas dispersadas. 1.- Generador de alto potencial. 2.- Iluminación LED verde. 3.- Caudalímetro y electroválvula de gas.

o cuasi-estacionarias, y analizando un número de imágenes que abarca un lapso de tiempo mayor que en PMAS, mejorando la estadística de los cálculos. Conviene mencionar también que ninguno de los trabajos descritos salvo el del E-SPART consigue analizar partículas de diámetro medio $10\ \mu\text{m}$ o menores, como hacemos en PTV.

3.2. Montaje experimental

La técnica para medir la distribución de carga en las partículas se conoce como Particle Tracking Velocimetry (PTV), y su montaje experimental consta de tres partes principales: una para dispersar y transportar el material, otra para generar la carga por contacto en las partículas y una tercera para la captura en imágenes de las trayectorias de las partículas así cargadas eléctricamente (Figura 3.2). En la unidad de dispersión se usa una trompa de agua de efecto Venturi modificada, de manera que se le hace pasar el gas dispersante (aire o N_2) en vez de agua y en la conexión de succión de la trompa se ha adaptado un embudo de plástico dentro del cual se deposita la muestra de medio granular a dispersar. Cuando el gas dispersante entra en la trompa se acelera en su interior y la caída de presión provocada (efec-

to Venturi) succiona la muestra del embudo, que se ve atrapada en el flujo de gas. Que el embudo esté orientado verticalmente hace que el peso de la muestra aumente el efecto de la succión. Las partículas dispersas se aceleran hasta alcanzar una velocidad estacionaria cercana a la del gas de transporte, y sólo se verán perturbadas durante las colisiones con la pared del tubo o con otras partículas. Ambos tipos de choque no son factores determinantes en el proceso del transporte de las partículas siempre y cuando se esté en el régimen de **fase diluida**, definido como aquél en el que la relación entre los flujos en masa ($[\dot{m}] = kg/s$) de las partículas y el gas es inferior a 15 ($0 < \dot{m}_p / \dot{m}_g < 15$) [77]. Todas las dispersiones de partículas usadas con las diferentes técnicas en el presente trabajo se encuentran en un régimen de fase diluida, pues las relaciones de flujo másico en ningún caso exceden el valor de 2,5. Una vez expulsados del Venturi, gas y partículas viajan por un tubo flexible de sección circular de 6 mm de diámetro interno y 2 m de longitud fabricado en poliamida. Al final de éste comienza un tubo de acero (D.I. = 5,5 mm y 76 cm de longitud) que gira con un ángulo de 90° antes de entrar por la parte superior de otro tubo de acero orientado verticalmente, de 21 mm de diámetro interior y 95 cm de longitud, abierto por la parte inferior y conectado por la superior de manera estanca para la entrada de las partículas. Si entendemos por tribocargador al diseño experimental responsable de la transferencia de carga con las partículas, rigurosamente hablando se debería afirmar que todo el montaje actúa como tribocargador ya que el choque entre partículas y de éstas con las superficies internas del Venturi y tubos de transporte genera separación de carga eléctrica. Sin embargo, todas estas superficies están compuestas de materiales plásticos no conductores salvo los 2 tubos de acero al final del trayecto, que además son conectados a tierra durante los experimentos mediante un picoamperímetro (Keithley 6485). Es de esperar que los materiales no conductores sean capaces de transferir con las partículas una carga eléctrica limitada durante el contacto, mientras que las partes metálicas pueden aportar o tomar cargas a las partículas de manera indefinida por estar conectados a tierra, carga que además se mide indirectamente por la corriente que pasa a los tubos de acero a través del picoamperímetro. En este trabajo llamaremos tribocargador sólo a la parte hecha en acero.

Otro aspecto destacable es la diferente propensión de distintos materiales a ceder o tomar carga negativa cuando entran en contacto superficial con las partículas, tendencia que se recoge en las series triboeléctricas como positiva (que cede electrones) para el nylon/poliamidas [6,20] y el acero. Respecto al acero, aunque le lugar que ocupa en la series triboeléctricas consultadas es cercano al extremo negativo, los trabajos experimentales que miden un carácter positivo en el acero durante procesos de triboelectricidad son comunes en la literatura científica [78–81] y están en concordancia con lo observado durante este proyecto. Que la entrada del polvo en el tubo de acero más ancho sea coaxial con el eje de simetría de éste ayuda a que haya en su interior

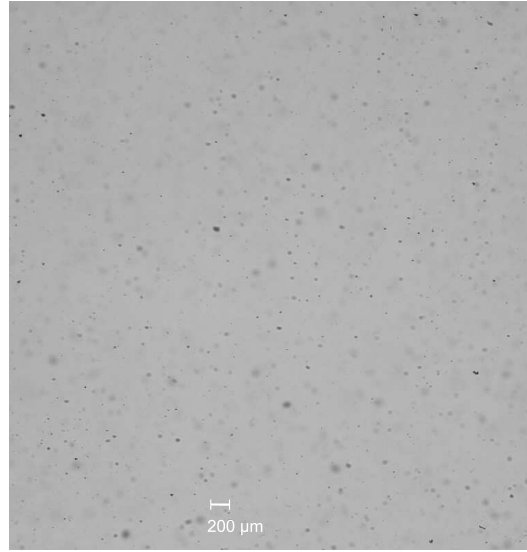


Figura 3.3: Imagen de partículas de regolito, capturada por la cámara a través del vidrio en la celda a la salida del tribocargador. Velocidad de grabación, 4000 fps.

un flujo de gas menos turbulento respecto a otras configuraciones de entrada y los vórtices generados se disipan más rápidamente a medida que gas y partículas bajan hacia la salida. Añadamos que el tiempo de funcionamiento del Venturi es de 0,3 a 1,0 segundos lo que, para los caudales de gas utilizados, da un volumen total de gas inyectado menor que el volumen muerto o volumen total que suman los espacios internos del montaje. El propósito de la entrada coaxial y el corto tiempo de inyección es que a la salida del tubo las turbulencias en el gas hayan sido atenuadas y la velocidad de éste será cercana a 0, así cuando las partículas abandonan el tubo tendrán un movimiento de caída libre con una velocidad vertical cercana o igual a la velocidad terminal en el fluido en reposo, u_{term} . Una desventaja de la configuración coaxial respecto a otras como la perpendicular es que el número de colisiones de las partículas con las paredes internas del tubo son menores y en consecuencia la transferencia de carga total también. A la salida del tubo de acero se encuentra la zona de captura de imágenes, que tiene una celda hecha en fibra de vidrio y a la cámara rápida (Phantom Miro 310) como principales componentes. La geometría de la celda es de prisma hueco de base cuadrada con un grosor de pared de 3 mm y lado exterior de 25 mm. Dos caras opuestas de la celda han sido modificadas para alojar ventanas de vidrio transparente, de manera que la cámara rápida pueda enfocar una porción de área dentro de la celda. En las otras dos caras laterales de la celda se adhieren láminas de aluminio que actuarán como electrodos planos; una se conecta eléctricamente a tierra y la otra al amplificador de alto potencial

(modelo 20/20A, Trek Inc.), que toma la señal eléctrica alterna proveniente de un generador de funciones. La cámara rápida está situada a la misma altura que las ventanas de vidrio de modo que su línea de visión pasa a través de ellas y la cámara puede capturar la trayectoria de las partículas que caen por el interior de la celda. Las lentes y anillos extensores en la cámara permiten una magnificación típica de la imagen de $7,4 \mu\text{m}/\text{pixel}$ (área de imagen $\sim 5,8 \times 6 \text{ mm}^2$). Tras la cámara y las dos ventanas montamos una luz led de alta intensidad que ilumina la escena dentro de la celda de manera homogénea, y en la que las partículas aparecerán en negro sobre un fondo iluminado.

3.3. Ecuaciones para el análisis de carga

En esta sección se derivarán las ecuaciones para calcular el valor de la carga eléctrica en cada partícula, q_i , y su signo a partir de la amplitud $|x_o|$ y el desfase θ en el movimiento oscilatorio respecto al campo eléctrico. Primero discutiremos las condiciones que se han de cumplir para que las partículas que abandonan el tribocargador se muevan en estado estacionario en dirección vertical (que hayan alcanzado su velocidad terminal en aire). Supongamos que tras algunas colisiones con las paredes del tubo las partículas se mueven sólo en dirección vertical (eje Z). Las fuerzas que actúan en dicha dirección son la gravitatoria y la de arrastre en un fluido (Figura 3.4). Para ésta usamos la aproximación de Stokes:

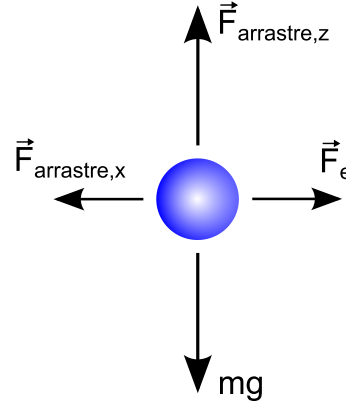


Figura 3.4: Diagrama de fuerzas sobre la partícula en caída libre.

$$F_{\text{arrastre},z} = 6\pi\eta R u_z, \quad (3.1)$$

donde η es la viscosidad dinámica del fluido en Pa·s, R el radio de la partícula (suponiendo que son esféricas) y u_z la velocidad de ésta en la dirección Z . Los cambios en la velocidad u_z son descritos con el equilibrio de fuerzas:

$$m \frac{du_z}{dt} = mg - 6\pi\eta R u_z, \quad (3.2)$$

es válida siempre que el número de Reynolds Re_z cumpla:

$$Re_z = \frac{u_z \rho R}{\eta} \ll 1, \quad (3.3)$$

con ρ la densidad del fluido. De otra forma, la fuerza de arrastre $F_{\text{arrastre},z}$ no está dada por la aproximación de Stokes. Ya que hemos asumido que las

partículas son esféricas, su masa $m = 4\pi\rho_p R^3/3$, donde ρ_p es la densidad de la partícula, y se tiene:

$$\frac{du_z}{dt} = g - \frac{u_z}{\tau_z} ; \tau_z = \frac{2}{9} \frac{\rho_p R^2}{\eta} \quad (3.4)$$

El parámetro τ_z es el tiempo de relajación para la componente Z de la velocidad. Si se resuelve la ecuación 3.4 sea cual sea el valor inicial de la velocidad de la partícula u_z , sólo se requieren unas pocas veces τ_z para alcanzar su valor terminal,

$$u_{z,term} = g\tau_z = \frac{2}{9} \frac{g\rho_p R^2}{\eta} \quad (3.5)$$

y el número de Reynolds correspondiente a la velocidad de caída terminal, $Re_{z,term}$ es:

$$Re_{z,term} = \frac{2}{9} \frac{g\rho_p \rho R^3}{\eta^2} \quad (3.6)$$

Los valores de densidad y viscosidad del fluido, ρ y η son considerados constantes por los gases usados durante los experimentos (N_2 seco y aire seco). Tomaremos los valores del aire, $\eta = 1,8 \times 10^{-5}$ Pa·s y $\rho = 1,18$ kg/m³ a 25°C. Por ello la condición $Re_{z,term} \ll 1$ supone un límite superior al radio de las partículas R que se pueden usar en los experimentos dada su densidad, ρ_p . La Fig. 3.5 representa $Re_{z,term}$ frente al radio de partícula R para $\rho_p = 2500$ kg/m³. Con esta densidad la condición de $Re_{z,term} \ll 1$ es equivalente a $R \ll 37$ μ m. Y para este tamaño $u_{z,term} = 0,41$ m/s y $\tau_z = 17 \times 10^{-3}$ m. Por tanto, una partícula con este tamaño solamente necesita caer libremente unos centímetros desde su última colisión para alcanzar la velocidad terminal de caída $u_{z,term}$.

Para cuando las partículas abandonan el tribocargador, entran en la región entre los electrodos y comienzan a oscilar llevadas por la fuerza del campo eléctrico. Según se describió en la sección 3.2 la dirección del campo es la horizontal (eje X). La fuerza eléctrica sobre la partícula se puede escribir como:

$$\vec{F}_e = qE_0 e^{j\omega t} \vec{e}_x. \quad (3.7)$$

donde q es la carga sobre la partícula y $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular del campo, con $f = 100$ Hz durante los experimentos. Existe también una fuerza de arrastre en la dirección horizontal por la fricción con el gas circundante. Si las partículas se suponen esféricas se puede usar la ecuación de la fuerza de arrastre para una esfera de radio R inmersa en un fluido y que ejecuta traslaciones oscilatorias horizontales (Cap. 24 de Landau [82]):

$$F_{arrastr,e,x} = 6\pi\eta R u_x + 3\pi R^2 \sqrt{\frac{2\eta\rho}{\omega}} \left(1 + \frac{2R}{9\delta}\right) \frac{du_x}{dt} \quad (3.8)$$

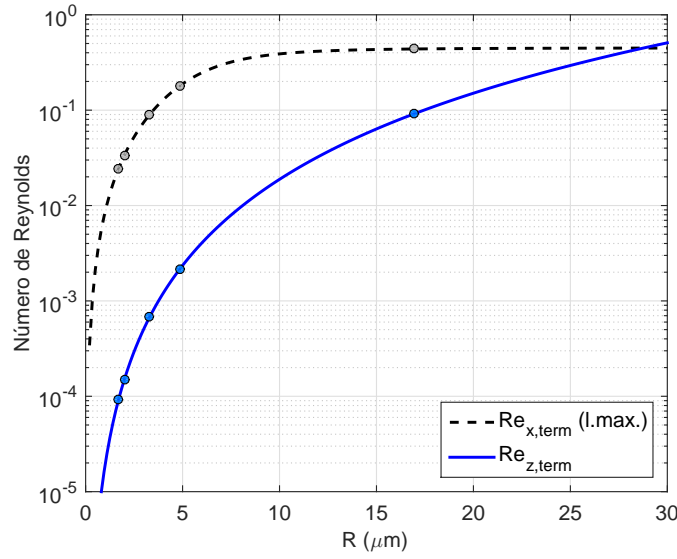


Figura 3.5: Valor terminal del número de Reynolds en función del radio de partícula R , basado en la aproximación de Stokes. Los círculos indican los valores correspondientes al radio medio Sauter de nuestros materiales, que es un valor medio de tamaño que da importancia a la superficie específica de la población de partículas (medido según lo descrito en el apartado 3.4.1). En orden creciente, los puntos corresponden a Sipernat D10, arena molida, Sipernat 320DS, regolito y bolas de vidrio de 5-50 μm .

u_x es la componente X de la velocidad de la partícula, y

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \quad (3.9)$$

es el espesor de la capa límite de vorticidad alrededor de la partícula, que depende de la densidad del fluido ρ y su viscosidad η . Es decir, el movimiento del fluido causado por las oscilaciones de la partícula es rotacional dentro de una capa límite de longitud δ . Mas allá de esta distancia, el flujo rotacional es amortiguado y desaparece. De acuerdo a la ref. [82], la ecuación 3.8 es válida si se cumple alguna de las dos condiciones siguientes:

Condición A El espesor de la capa límite es mucho más grande que el radio de la partícula ($\delta \gg R$), y el número de Reynolds cumple que $Re_x = u_x \rho R / \eta \ll 1$.

Condición B El espesor de la capa límite es mucho menor que el radio de la partícula ($\delta \ll R$) y la amplitud de oscilación menor que el radio, $x_o \ll R$.

El valor de δ sólo depende de las propiedades del fluido y la frecuencia de la oscilación, que coincide con la del campo eléctrico, y hemos fijado en 100 Hz. Usando la viscosidad y densidad a 25°C del aire se tiene un $\delta = 224 \mu\text{m}$. Por tanto, en nuestros experimentos se han de usar partículas con radio

menores que $224 \mu\text{m}$ para que la condición A se cumpla. Esta condición también impone que $Re_x = u_x \rho R / \eta \ll 1$; veamos las restricciones que ello crea en los experimentos.

Suponiendo que las partículas caen verticalmente cuando entran en la celda de fibra de vidrio, la componente u_x de la velocidad comenzará a crecer desde cero tan pronto como las partículas penetren en la región ocupada por el campo eléctrico. El crecimiento en la velocidad se describe con un equilibrio de fuerzas, en este caso de arrastre por el fluido y eléctrica por el campo:

$$m \frac{du_x}{dt} = qE_o e^{j\omega t} - 6\pi\eta R \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) u_x - 3\pi R^2 \sqrt{\frac{2\eta\rho}{\omega}} \left(1 + \frac{2R}{9\delta}\right) \frac{du_x}{dt} \quad (3.10)$$

que se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \frac{du_x}{dt} &= \frac{q}{ma} E_o e^{j\omega t} - \frac{u_x}{\tau_x} \\ a &= 1 + \frac{R}{\delta} \frac{1}{\tau_z \omega} \left(1 + \frac{2R}{9\delta}\right) ; \tau_x = a\tau_z \left(1 + \frac{R}{\delta}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.11)$$

En la ecuación anterior τ_x es el tiempo de relajación de la componente X de la velocidad de la partícula, u_x , que es una función oscilante en el tiempo que se puede escribir como:

$$u_x = A_{ux} e^{j\omega t} \quad (3.12)$$

A_{ux} es la amplitud de las oscilaciones de la componente de la velocidad u_x . Al caer las partículas en la región entre electrodos su amplitud inicial A_{ux} es cero y crece con el tiempo hasta que éste alcanza un valor de varias veces τ_x y la amplitud se vuelve constante en el tiempo, A_{ux}^o . De la Ec.3.11:

$$A_{ux}^o = \frac{qE_o}{ma} \frac{1}{j\omega + 1/\tau_x} \quad (3.13)$$

Evaluamos a continuación el número de Reynolds correspondiente al valor límite de la amplitud en la componente de la velocidad u_x :

$$Re_x = \frac{u_x \rho R}{\eta} \Rightarrow Re_{x,term} = \frac{\rho R}{\eta} |A_{ux}^o| = qE_o \frac{\rho}{6\pi\eta^2} \frac{1}{1 + \frac{R}{\delta}} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_x^2}} \quad (3.14)$$

El número de Reynolds $Re_{x,term}$ depende de la carga eléctrica de la partícula q . Para poder estimar su valor como función del tamaño de partícula necesitamos tener una expresión de la carga q en función del radio de partícula R . En este punto, podemos hacer uso de la máxima carga superficial permitida

en una partícula de radio R antes de que haya rotura dieléctrica del aire cerca de la superficie [22]:

$$q_{max} = 4\pi\epsilon_o R^2 E_r \quad (3.15)$$

donde $E_r \sim 30$ kV/cm es el valor de campo crítico para la rotura eléctrica del aire en régimen de descarga plana, que da $q_{max} \simeq 3,33 \times 10^{-4} R^2$ si R está en μm y q en pC. Con esto tenemos un máximo absoluto de carga q_{max} por partícula, que da lugar al $Re_{x,term}$ representado en la Figura 3.5 como $Re_{x,term}(l.max.)$ (de límite máximo). Aunque los valores de $Re_{x,term}$ en la figura son siempre mayores que $Re_{z,term}$, también son < 1 en el rango de tamaños $R < 37 \mu\text{m}$, y por tanto la condición A sobre la ecuación 3.8 se cumple, aunque quizás por un estrecho margen en los casos en que la partícula tiene un radio por encima de $25 \mu\text{m}$ y/o la carga eléctrica que tiene es muy cercana a q_{max} .

Ya que la componente de la velocidad u_x oscila, también lo hace la coordenada x del movimiento de la partícula, que se podrá escribir como:

$$x = x_o e^{j\omega t} \quad (3.16)$$

El valor de la amplitud de oscilación estacionaria, $|x_o|$ se puede calcular de la ecuación 3.12 y la amplitud estacionaria de la velocidad u_x (ecuación 3.13) tras usar que $u_x = dx/dt$. El resultado es

$$|x_o| = \frac{1}{\omega} \frac{qE_o}{6\pi\eta R} \frac{1}{1 + \frac{R}{\delta}} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_x^2}} \quad (3.17)$$

Si asignamos a $|x_o|$ la amplitud observada en la trayectoria de la partícula en las secuencias de imágenes grabadas, podemos derivar la carga de la partícula q tras despejar en la expresión anterior:

$$q = \frac{\omega |x_o|}{E_o} 6\pi\eta R \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) \sqrt{1 + \omega^2 \tau_x^2} \quad (3.18)$$

Algunas puntualizaciones sobre $|x_o|$ son que, primero, su valor medido ha de ser lo bastante grande para que sea distinguible el movimiento en las imágenes adquiridas ($\sim 7,4 \mu\text{m}$ por pixel de resolución). El segundo comentario sería que, ya que las partículas tardan un tiempo en alcanzar la amplitud de oscilación estacionaria, es importante determinar si la han alcanzado en el espacio entre electrodos y durante el tiempo que son grabadas por la cámara de alta velocidad. Resolviendo la ecuación 3.11 se observa que el tiempo para alcanzar la amplitud de oscilación constante es del orden varios τ_x . Las partículas oscilan con la misma frecuencia f del campo, por lo que el producto $f\tau_x$ da el número aproximado de oscilaciones que las partículas necesitan para alcanzar el estado estacionario. Como se discutirá en la sección 3.3.2 - Fig. 3.10, el algoritmo de rastreo selecciona aquellas trayectorias que se

extienden durante al menos una oscilación completa. Por tanto, si $f\tau_x \leq 1$ es probable que todas las trayectorias detectadas tengan una amplitud correspondiente a la amplitud límite. La figura 3.6 muestra que $f\tau_x \leq 1$ para el rango de tamaños $R < 17 \mu\text{m}$, que cubre los tamaños de partícula medios de las muestras usadas en los experimentos. Para el rango $R < 25 \mu\text{m}$, se tiene $f\tau_x \leq 2$. De acuerdo a la figura 3.6 (superior), tras 10 ciclos del campo eléctrico incluso las partículas más grandes habrían adquirido su velocidad terminal en la dirección vertical. Para estimar si las imágenes grabadas contienen partículas que viajan en condiciones estacionarias, consideraremos el menos favorable de los casos, una esfera de $R = 25 \mu\text{m}$ y densidad $\rho_p = 2900 \text{ kg/m}^3$ (material más denso usado). La distancia que ésta viaja con su velocidad terminal en la dirección vertical durante 10 ciclos está sobre los 2 cm ($\tau_z = 0,022 \text{ s}$, $u_{z,term} = 0,21 \text{ m/s}$). Partículas más pequeñas que estas alcanzarán la velocidad terminal de manera más rápida. Como la región enfocada por la cámara de alta velocidad está en torno a 1.5-2 cm por debajo de la parte superior de los electrodos, podemos estar razonablemente seguros de grabar partículas que han alcanzado oscilaciones estacionarias y velocidad terminal.

Respecto al desfase θ entre la oscilación de la partícula y el campo eléctrico, para partículas con carga negativa su valor viene dado por

$$\theta = \arctan\left(\frac{1}{\omega\tau_x}\right) \quad (3.19)$$

que depende del radio R de la partícula y su densidad ρ_p , la densidad del fluido ρ y su viscosidad η , y la frecuencia angular ω . En partículas con carga positiva el valor de θ difiere π rad de aquel dado por la ecuación 3.19. El valor de θ para partículas cargadas positiva y negativamente se muestra en la Figura 3.7 como función de R para aire seco y densidades de partícula $\rho_p = 2500$ y 2900 kg/m^3 . No se observa un efecto apreciable de la densidad del material en las curvas de θ . En el experimento, el signo de la carga de cada partícula se asigna comparando el valor del desfase θ_i medido para cada partícula con el predicho por la ecuación 3.19 y eligiendo el signo de acuerdo a cuál de las curvas en la Figura 3.7 está más cerca del dato experimental.

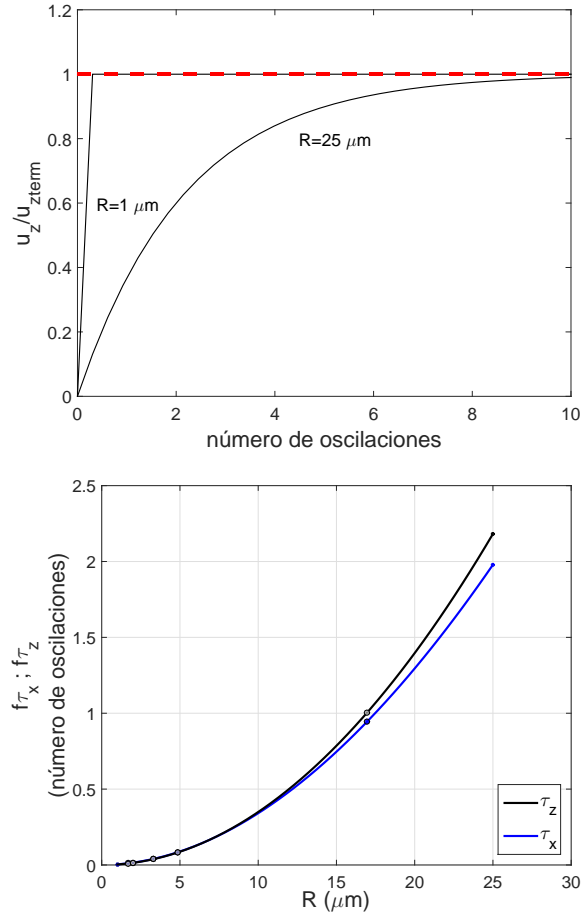


Figura 3.6: Superior: Cociente entre velocidad vertical y velocidad terminal, $u_z/u_{z,term}$, frente al número de oscilaciones en un campo eléctrico alterno de 100 Hz para partículas de $\rho_p = 2900 \text{ kg/m}^3$ con diferentes tamaños (1 y $25 \mu\text{m}$). La línea roja discontinua representa la situación en que la partícula ha alcanzado su velocidad terminal. Inferior: Tiempo de relajación (en periodos del campo eléctrico) para los movimientos horizontal y vertical, τ_x y τ_z , respectivamente, frente al radio de partícula ($\rho_p = 2900 \text{ kg/m}^3$).

3.3.1. Materiales

Los materiales granulares usados en Particle Tracking Velocimetry se resumen en:

- **Bolas de vidrio 5-50 μm .** Es un polvo no cohesivo. Componentes mayoritarios, SiO_2 y Na_2O . El fabricante (Duke Scientific Corp.) especifica un diámetro medio de partícula entre 5 y $50 \mu\text{m}$.
- **Regolito** (Orbital Technologies), (Fig. 3.8). Mezcla de óxidos metálicos, con SiO_2 y Al_2O_3 como componentes mayoritarios (49% y 16% en

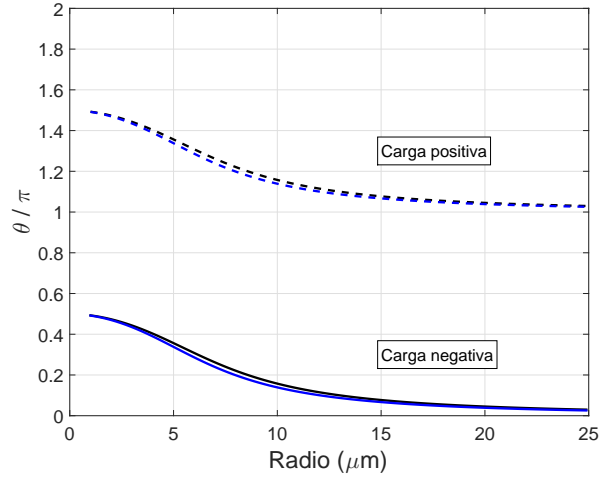


Figura 3.7: Desfase θ frente a radio de partícula, de acuerdo a la ecuación 3.19 para partículas cargadas negativa y positivamente. Las líneas en negro representan el desfase para densidad $\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$, y 2900 kg/m^3 las de azul.

peso), y CaO , MgO , FeO como principales componentes minoritarios. Se clasifica como polvo inorgánico cohesivo.

- **Arena** común molida en molino de bolas durante 1 hora a 450 revoluciones por minuto (Fig. 3.8). Resulta en un polvo cohesivo.
- **Sipernat®320DS** (Evonik). Material inorgánico formado por agregados de partículas de nano-sílice (SiO_2) con recubrimiento superficial hidrofílico. Es un material granular cohesivo.
- **Sipernat® D10** (Evonik). Agregados de nano-sílice con recubrimiento hidrofóbico. Material cohesivo.

Todos los materiales se almacenaron bajo atmósfera de N_2 ($\sim 10\%$ HR), que es un ambiente más seco que la humedad ambiente. Para las bolas de vidrio, una segunda muestra fue separada y almacenada en condiciones ambientales. El volumen de almacenamiento para las muestras en atmósfera seca era un desecador de vidrio al que se le extraía el aire a diario con una bomba de vacío para rellenarlo con posterioridad desde una bala con gas N_2 comprimido.

Material	Diámetro medio Sauter μm	ρ_p kgm^{-3}
Bolas de vidrio 5-50	33.9	2500
Regolito	9.7	2900
Arena	4.0	2500
Sipernat 320DS	6.6	2500
Sipernat D10	3.4	2600

Tabla 3.1: Tamaño medio Sauter y densidad de partícula de los materiales. Diámetro medido por difracción láser en Mastersizer 2000 a 1 bar de presión de aire dispersante (sección 3.4.1).

3.3.2. Procedimiento de medida

Durante el pulso de gas por el Venturi pasa un caudal que genera velocidades de entrada típicas de $u_{gas}=15$ m/s a la parte de mayor sección del tribocargador. El pulso comienza al abrir la electroválvula que conecta la fuente de gas comprimido con el sistema. El gas pasa de esta forma a través de un caudalímetro de resistencia (SMC, PF2A) y entra en el Venturi para arrastrar el polvo previamente depositado (hasta 1 gr. de masa dependiendo del material). Cuando el polvo entra en el tribocargador, la corriente eléctrica que pasa entre éste y tierra se mide con el picoamperímetro, y su lectura se registra en el ordenador. Por su parte la cámara rápida se dispara un tiempo después de que abra la electroválvula para dar tiempo a las partículas a viajar por el sistema y entrar en la celda cuadrada. El voltaje alterno aplicado a los electrodos es recogido por el ordenador a una tasa de 1000 muestras por segundo, y de estos datos junto a la separación entre electrodos se deriva el campo eléctrico instantáneo dentro de la celda ($E_o=1,2 - 1,5$ kV/cm y $f=100$ Hz). Para ejecutar todos los eventos de disparo y recogida de datos se usa software Labview®, en el que fue necesario crear un código que realizara las tareas de registro de voltaje y disparo de cámara de manera simultánea. Esta sincronización vía software es necesaria puesto que de la correcta asignación de valor de campo eléctrico a cada imagen adquirida por la cámara depende la estimación del desfase entre el movimiento horizontal de la partícula y el campo eléctrico, previo a la asignación del signo de la carga en la partícula.

La secuencia de imágenes capturada en cada medida ha de ser analizada (Figura 3.9), proceso que comienza con la inversión de colores (Fig.3.9b) de cada imagen usando el programa de procesamiento ImageJ. La inversión hace que el fondo de la imagen pase de ser claro a oscuro, y las partículas de oscuras a brillantes. En ocasiones aparecen objetos estáticos en la secuencia de imágenes, sobre todo cuando alguna partícula o suciedad queda adherida a la ventana de vidrio de la celda. Cuando este es el caso se realiza un promedio

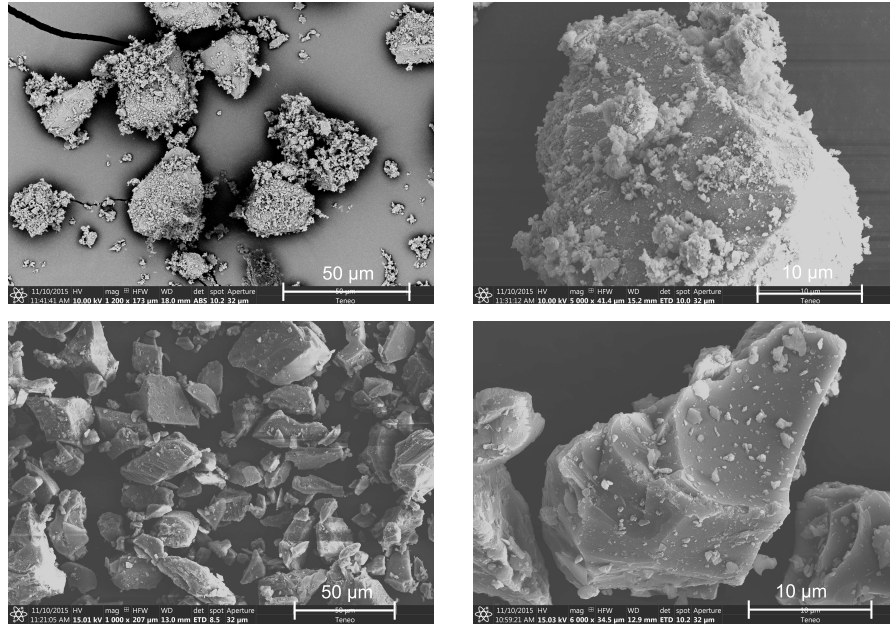


Figura 3.8: Fotografías al microscopio electrónico de barrido de arena (superior) y regolito (inferior).

de todas las imágenes invertidas, promedio que se resta a cada una de las imágenes que componen la grabación. Las partículas que se mueven aparecen durante una fracción pequeña de imágenes en comparación con el total, con lo que el promediado resalta los objetos estáticos y terminan siendo eliminados tras la sustracción (Fig.3.9c). A continuación se segmentan las imágenes con una operación de “thresholding” en la que se establecen unos valores umbral de intensidad para discriminar aquellos píxeles de la imagen que pertenecen a una posible partícula de los que no (Fig.3.9d). Este “thresholding” elimina también aquellas partículas que están fuera de foco y no tienen un contorno bien definido respecto al fondo. Una vez identificados los píxeles que pueden pertenecer a partículas, aquellos que estén contiguos se agrupan dentro de una misma entidad y del resultado se toma el brillo total de los píxeles asociados, momento de inercia y coordenadas del centroide (Fig.3.9e). Para esto se utiliza una rutina creada por nosotros y ejecutada en Matlab®. El siguiente paso es enlazar aquellas imágenes en que aparezcan estas entidades o partículas candidatas para identificar sus posibles trayectorias. Esto se realiza con una herramienta de ImageJ desarrollada por los autores de la ref. [83]: con ella se comparan el brillo medio y momento de inercia de las partículas candidatas en dos imágenes consecutivas, A y B. Para ahorrar tiempo de cálculo no se compara cada partícula en la imagen A con todas las de B, sino que para la posición de la partícula en la imagen A se establece

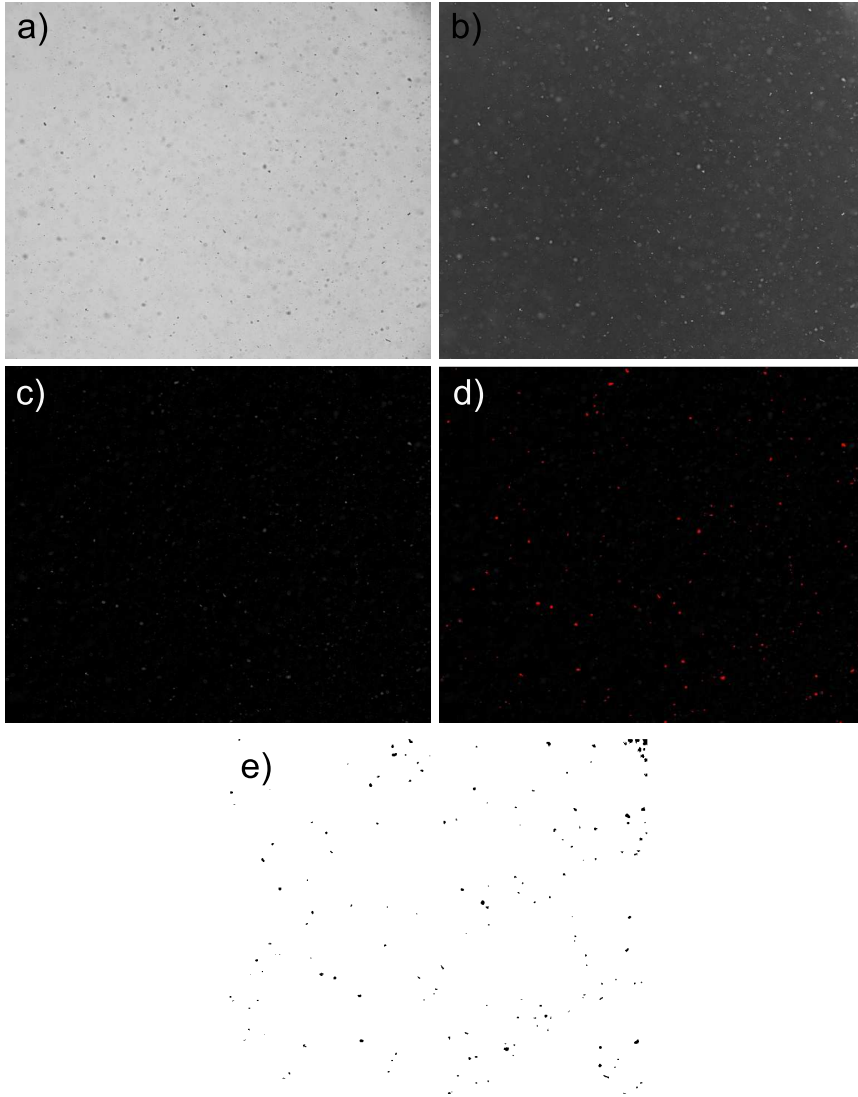


Figura 3.9: Proceso de análisis de imágenes con Sipernat 320DS (hidrofilico). a) Imagen adquirida. b) Tras inversión de colores. c) Después de la sustracción de la imagen promedio. d) Operación de "thresholding". Los píxeles con intensidad suficiente están en color rojo frente al fondo negro. e) Imagen binaria resultado de la detección de partículas con la rutina de análisis.

una región de radio determinado, y es dentro de esta región donde se buscan partículas en la imagen B. El tamaño de la región y las velocidades típicas de adquisición de imágenes representan un límite superior a la velocidad de movimiento entre 2 imágenes consecutivas de las partículas analizadas que está entre $v_{lim} = 0,2 - 0,4$ m/s. Partículas con mayor velocidad que esta v_{lim} no serían rastreadas adecuadamente por el programa. Tras enlazar las posiciones de las partículas candidatas en los diferentes frames, se hace un

ajuste según las ecuaciones:

$$\begin{aligned} z_k &= z_{in} + v_z t_k \\ x_k &= x_{in} + v_x t_k + x_o \cos(2\pi f t_k + \theta) \end{aligned} \quad (3.20)$$

donde z_k es la coordenada vertical de la partícula en la imagen correspondiente al tiempo t_k y f es la frecuencia del campo eléctrico. Los parámetros de ajuste son la amplitud de oscilación x_o , el desfase con el campo, θ y las velocidades vertical y horizontal, v_z y v_x . Sólo se aceptan aquellas trayectorias que ofrecen coeficientes de correlación $r^2 \geq 0,6$ y que se prolonguen al menos durante un ciclo completo del campo eléctrico. Este último filtro elimina trayectorias en las que el software ha cometido el error de confundir distintas partículas de forma y tamaño similar que, por aparecer en algún/os fotograma/s demasiado cerca de la otra son identificadas como la misma partícula. Dos ejemplos de trayectoria aceptada aparecen en la figura 3.10. El diagrama superior es un ejemplo de trayectoria con coeficiente de correlación $r^2 = 0,970$ en el ajuste, y 0,618 para el diagrama de abajo. Se incluyen otros detalles como la amplitud de la oscilación x_o , las velocidades medias v_x y v_z (ec. 3.20), la velocidad de adquisición en la cámara y la carga eléctrica calculada en la partícula, q .

3.3.3. Incertidumbre en la medida

La incertidumbre en la medida de carga y polaridad en las partículas tiene distintos orígenes. En cuanto a la polaridad se refiere, ya hemos mencionado que es necesario conocer el valor del campo eléctrico en cada fotograma para una correcta caracterización del desfase entre el movimiento oscilatorio y el campo. La manera que se consideró para lograrlo fue la de, una vez conectada y en marcha la fuente de alto potencial, comenzar la tarea de adquisición de datos de voltaje y de adquisición de imágenes de manera simultánea. Se afirmó en la sección anterior que esta simultaneidad de eventos se realiza vía software. En la figura 3.11i) se representa la idea: el tiempo de inicio o $t=0$ se corresponde al momento en que se ejecuta el software, y debido a que conocemos el valor de frecuencia del voltaje adquirido y la velocidad de cámara en fotogramas/segundo (fps) ambos eventos comparten una misma escala de tiempos (t_k). Para verificar que el software funciona correctamente se montó un ensayo en el que la cámara rápida enfoca a una rejilla metálica fija, y la iluminación corre a cargo de un láser (BW Tek Inc.) modulable (t_{subida} y $t_{bajada} < 20 \mu s$) dirigido directamente a la rejilla. Del mismo generador de funciones que provee la señal alterna a la fuente de alto potencial durante los experimentos se extrae una señal TTL (0 - 5 V) de sincronismo que se conecta al láser, y éste se ilumina y apaga de acuerdo a dicho pulso. El voltaje y la señal TTL que salen del generador son capturados

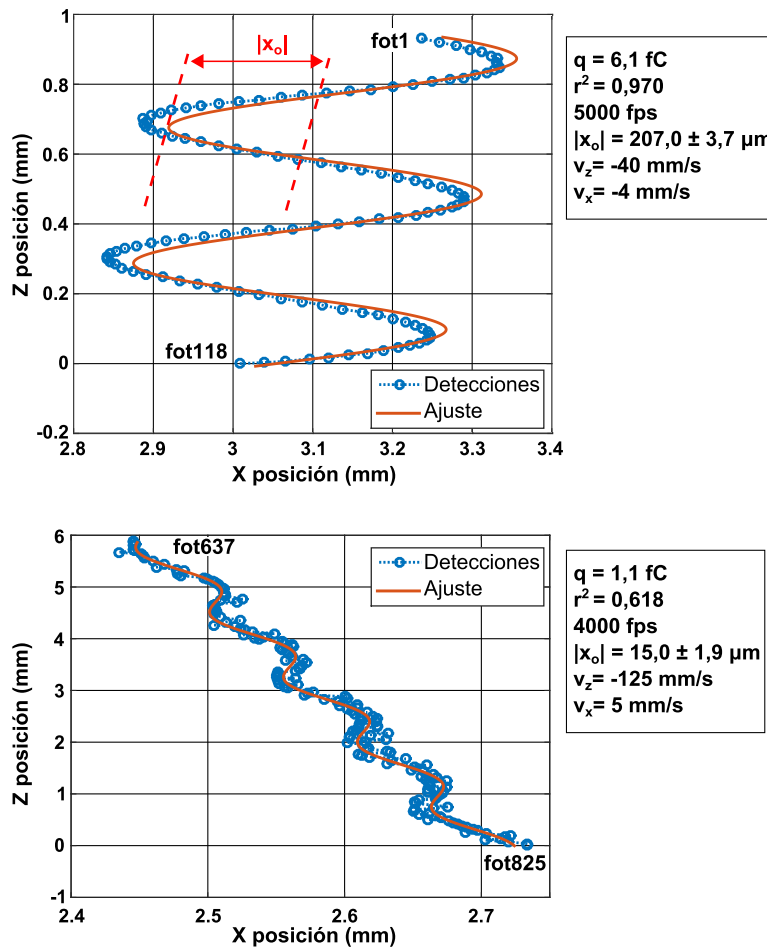


Figura 3.10: Posición de dos partículas de vidrio en el plano x-z según la detección realizada sobre 118 y 189 fotogramas de las secuencias capturadas. Los puntos de detección están en azul, y en línea roja el ajuste.

en un osciloscopio, como se representa en la figura 3.11ii). Así, usando la rutina de LabVIEW escrita para los experimentos, se adquiere por un lado la señal de voltaje de 100 Hz generada y por el otro grabamos la rejilla metálica con la cámara. Si el código funciona correctamente, atendiendo a la figura debemos observar que la rejilla se iluminará cuando el voltaje registrado sea máximo -pues este punto coincide con el inicio del pulso cuadrado- y dejará de estarlo cuando el voltaje sea mínimo -bajada del pulso cuadrado-. Las pruebas se realizaron con una velocidad de cámara de 6700 fps (149 μs por fotograma) y tasa de muestreo de voltaje a 1000 muestras/seg, con amplitud y frecuencia de señal similares a las usadas en los experimentos. Posteriormente se compararon visualmente las imágenes con los valores de voltaje registrados, comprobando que efectivamente el láser iluminaba la

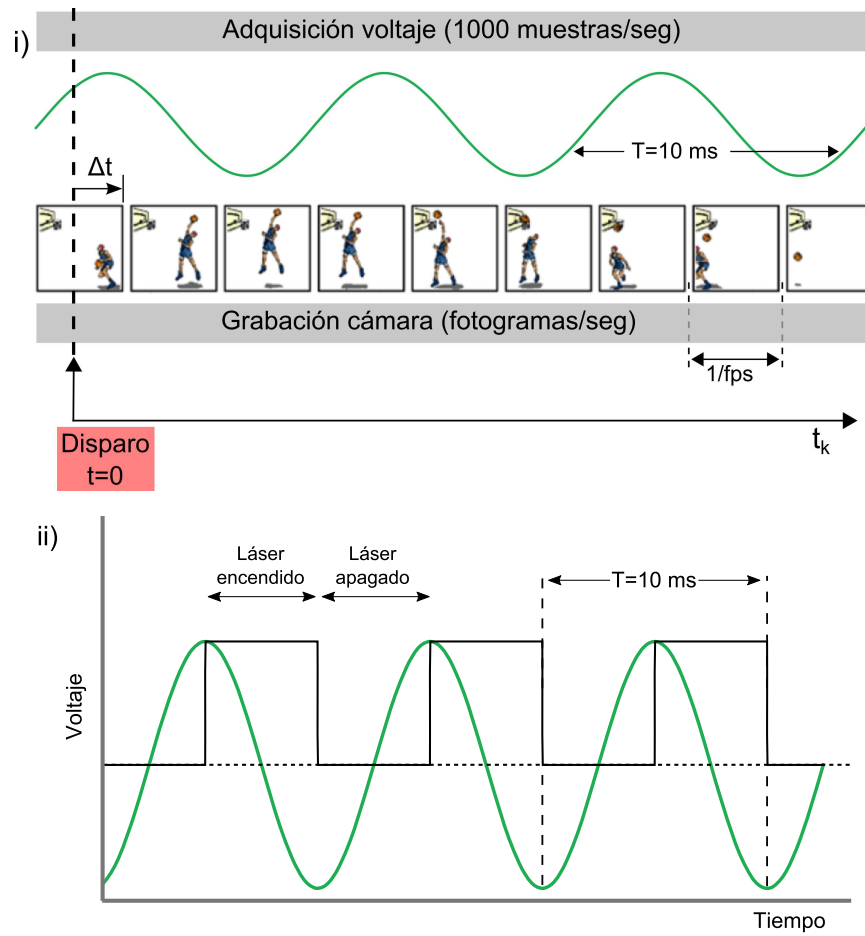


Figura 3.11: i) Momento inicial $t = 0$ para la adquisición de voltaje y grabación de la cámara. Si $t = 0$ ocurre en el transcurso de un fotograma la cámara no comienza a grabar hasta el inicio del siguiente. ii) Señal TTL de sincronismo y voltaje alterno -en unidades arbitrarias- a la salida del generador de funciones ($f=100\text{ Hz}$).

rejilla metálica en los mismos puntos de t_k en que el voltaje adquirido era máximo, y dejaba de iluminar cuando V era mínimo. Este análisis visual se realizó para unas 2200 imágenes, correspondiente a $\sim 0,3$ segundos de duración.

En la determinación del desfase entre partícula y campo eléctrico existe una segunda fuente de incertidumbre relacionada con la sincronización entre el campo eléctrico y las imágenes, que resulta inevitable y proviene de la manera en que la cámara funciona. Cuando ésta se encuentra encendida y preparada para el disparo, lo que hace es grabar continuamente en la memoria volátil de manera cíclica; es decir, cuando la memoria se llena el equipo sobrescribe las imágenes más antiguas de la memoria con los nuevos

fotogramas. Así, cuando la cámara recibe la señal de disparo probablemente se encontrará en la tarea de adquirir un fotograma. Es lo que se intenta ilustrar en la figura 3.11i) al dibujar el instante de disparo dentro de la primera imagen. Aunque le haya llegado la señal, la primera imagen guardada en la cámara será la inmediatamente posterior a aquella en la que se recibió la señal. El tiempo que media entre el momento del disparo y el inicio del primer fotograma en ser guardado es tiempo perdido, Δt , y tendrá como máximo un valor de $1/fps$. Aunque lo mismo se podría decir de la tarea de adquisición de voltaje, el hecho de que la velocidad del reloj de la tarjeta de adquisición sea del orden del GHz hace despreciable su tiempo de retraso frente al de la cámara. Concluimos por tanto que se tiene un retraso sistemático en el tiempo de inicio en la cámara con respecto al de la tarjeta de adquisición, cuyo valor máximo podrá ser $\Delta t=1/fps$. Durante los experimentos la frecuencia del campo eléctrico aplicado es $f=100$ Hz y las velocidades de adquisición de cámara entre 3000 - 5000 fps. Como un periodo de 10 ms corresponde a un ciclo completo en la señal de voltaje, la incertidumbre en la fase se puede evaluar como $\frac{360^\circ}{10 \cdot 10^{-3} \cdot fps} = 12^\circ - 7.2^\circ$ para 3000 y 5000 fps, respectivamente. Teniendo en cuenta la velocidad de cámara que se usó en cada experimento, estos valores de incertidumbre son restados a los valores θ_i (ec. 3.19) de cada partícula cargada analizada.

En cuanto a la incertidumbre en la medida de carga de las partículas, la calculamos por propagación de errores a partir de la expresión de q (ec. 3.18). Para f una función de varias variables $(x, ..., z)$, la incertidumbre Δf es

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z\right)^2}$$

En el caso de q las fuentes principales de error son la medida del radio R y la amplitud del movimiento oscilatorio horizontal $|x_o|$. No nos parece lo más adecuado derivar el tamaño medio de las partículas a partir de su área tal y como aparece en las imágenes porque ésta no es más que una proyección en 2D de la geometría tridimensional real. Habría que calcular el radio de la esfera equivalente: aquella cuya sección tiene la misma superficie que el área proyectada de la imagen. Esto es una aproximación, que se vuelve más severa a medida que la geometría real de la partícula es más irregular. Tampoco resultó adecuado obtener el tamaño de la partícula a partir de la velocidad terminal $u_{z,term}$, por lo que se optó por derivar el radio a partir de la velocidad vertical de la partícula, en lo que se conoce como radio aerodinámico. Éste es el radio de la esfera equivalente que tiene una velocidad terminal en el fluido igual a la medida en la partícula:

$$R_{ae} = \sqrt{\frac{9\eta v_z}{2g\rho_p}} \quad (3.21)$$

De esta manera, la incertidumbre Δq es:

$$\Delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial v_z} \Delta v_z\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial x_o} \Delta x_o\right)^2} \quad (3.22)$$

El valor Δx_o se obtiene directamente al hacer el ajuste (ec. 3.20), y Δv_z la estimamos como la diferencia entre el módulo de la velocidad de la partícula, $|v|$, y la componente vertical: $\Delta v_z = |v| - |v_z| = \sqrt{v_x^2 + v_z^2} - |v_z|$. Una mayor diferencia entre los términos indica más desviación en el movimiento de la partícula respecto al caso de caída libre puramente vertical, que es la situación en la que el cálculo de R_{ae} tendría la mayor exactitud posible.

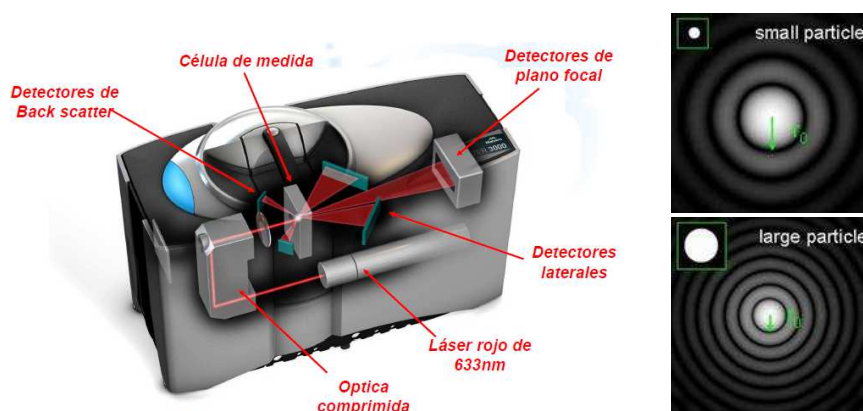


Figura 3.12: Esquema del equipo de análisis por difracción láser Mastersizer 2000 y patrones de intensidad dispersada para dos partículas aisladas. Adaptado de Malvern Instruments y Sympatec GmbH, respectivamente.

3.4. Resultados

3.4.1. Distribución de tamaños de partícula

Del total de partículas analizadas durante la grabación se puede extraer una distribución de tamaños para cada material y ser comparada con la obtenida por técnicas de medida estándar. Entre éstas (tamizado, sedimentación, difracción láser, microscopía óptica,...) destaca la difracción láser (ISO 13320-1) por su versatilidad -se pueden medir las muestras dispersas en un gas o suspendidas en un líquido-, rapidez en la medida -no más de 5 ó 10 min.- y rango de medida. En concreto, el equipo que usamos (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) puede analizar muestras con diámetro de partícula entre $0,02\text{-}2000\text{ }\mu\text{m}$ usando el módulo de dispersión en seco. En una primera etapa la muestra se vierte por vibración desde una bandeja hacia una cámara donde se encuentra con una corriente de aire seco a presión (regulable entre 0,25 y 4 bar). El gas desagrega las partículas del polvo en mayor grado cuanto más presión tiene. La muestra es de esta forma arrastrada como suspensión hacia la siguiente etapa, una celda de medida a través de la que pasa un haz láser de He-Ne ($\lambda = 633\text{ nm}$). El principio de medida de la técnica se basa en el análisis de los patrones de intensidad de luz dispersada por la nube de partículas al ser iluminadas con la luz láser. La variación angular en los patrones de intensidad de la señal está relacionada con la distribución de tamaños de las partículas. En el caso de una partícula esférica aislada, la distancia del centro del patrón (r_o) al primer mínimo depende del diámetro de la partícula (Figura 3.12).

La presentación de las distribuciones de tamaño obtenidas suele ser en forma de tabla o de gráfica. El caso gráfico más simple es el de un histogra-

ma: el rango de tamaños medidos se divide en intervalos o cajas, y a cada una se le asigna el número de partículas detectadas con un tamaño incluido en la caja. Sin embargo la manera más común de presentar los resultados es en la forma $p(d)\Delta d$, donde $p(d)$ es una medida proporcional de amplitud o concentración de las partículas con un valor de diámetro d . En otras palabras, $p(d)$ es la distribución de densidad de partículas que tienen una variable d . $p(d)\Delta d$ puede ser la fracción o el valor absoluto del **número, volumen, área superficial o longitud** de las partículas dentro del rango Δd . Dependiendo de la aplicación, las distribuciones de densidad pueden ponderarse de una a otra variable, en función del factor al que se le quiera dar más importancia estadística. Si hablamos de una distribución en número, cada partícula cuenta lo mismo estadísticamente que otra independientemente de su tamaño. Por ejemplo, al contar las partículas cargadas con trayectoria oscilante durante los experimentos de PTV la distribución que se obtiene es en número. En las distribuciones en volumen cada partícula contribuye en función de éste, de manera que el peso de una partícula en la distribución es proporcional al cubo de su diámetro. Por ejemplo, si tenemos dos partículas con un diámetro de 5 y 50 μm el diámetro medio de la distribución en volumen será muy cercano a 50, pues el volumen de la partícula mayor es 1000 veces más grande. El mismo caso tendría un diámetro medio de 27,5 μm si la distribución se da en número. Para nuestro trabajo ambos tipos de ponderación son importantes, como discutiremos con las gráficas que presentaremos. En la representación de resultados también influye si el ancho de la caja Δd es lineal o logarítmico, pues $p(d)$ habrá de ser recalculado para mantener el área de cada columna constante [84]. El equipo de difracción láser produce las medidas en escala logarítmica, con lo que antes de generar las gráficas que las comparen con los resultados de PTV las pasamos a escala lineal según:

$$p(d_i) = \frac{p(\log(d_i))\Delta \log(d_i)}{\Delta d_i}$$

Las figuras 3.13 y 3.14 recogen las distribuciones resultantes de las medidas de PTV, calculadas a partir de los valores de $2 \times R_{ae} = D_{ae}$. Se adjuntan las distribuciones de diámetro de las muestras tanto en número como en volumen obtenidas con el equipo de difracción láser y recalculadas según la ecuación anterior. En las medidas las muestras se han dispersado en seco con una presión de aire $P_{aire}=1$ bar. Este valor de presión se impone porque es similar a la presión de aire con la que se dispersan las muestras durante los ensayos de análisis de trayectoria. Se intenta así que el grado de desagregación de los aglomerados de partículas sean equivalentes en una y otra técnica. Lógicamente existirán diferencias insalvables porque el número de colisiones que ocurre entre los aglomerados y las superficies internas o con otros aglomerados durante el recorrido a través del sistema es diferente para una y otra técnica. Todas las distribuciones representadas están

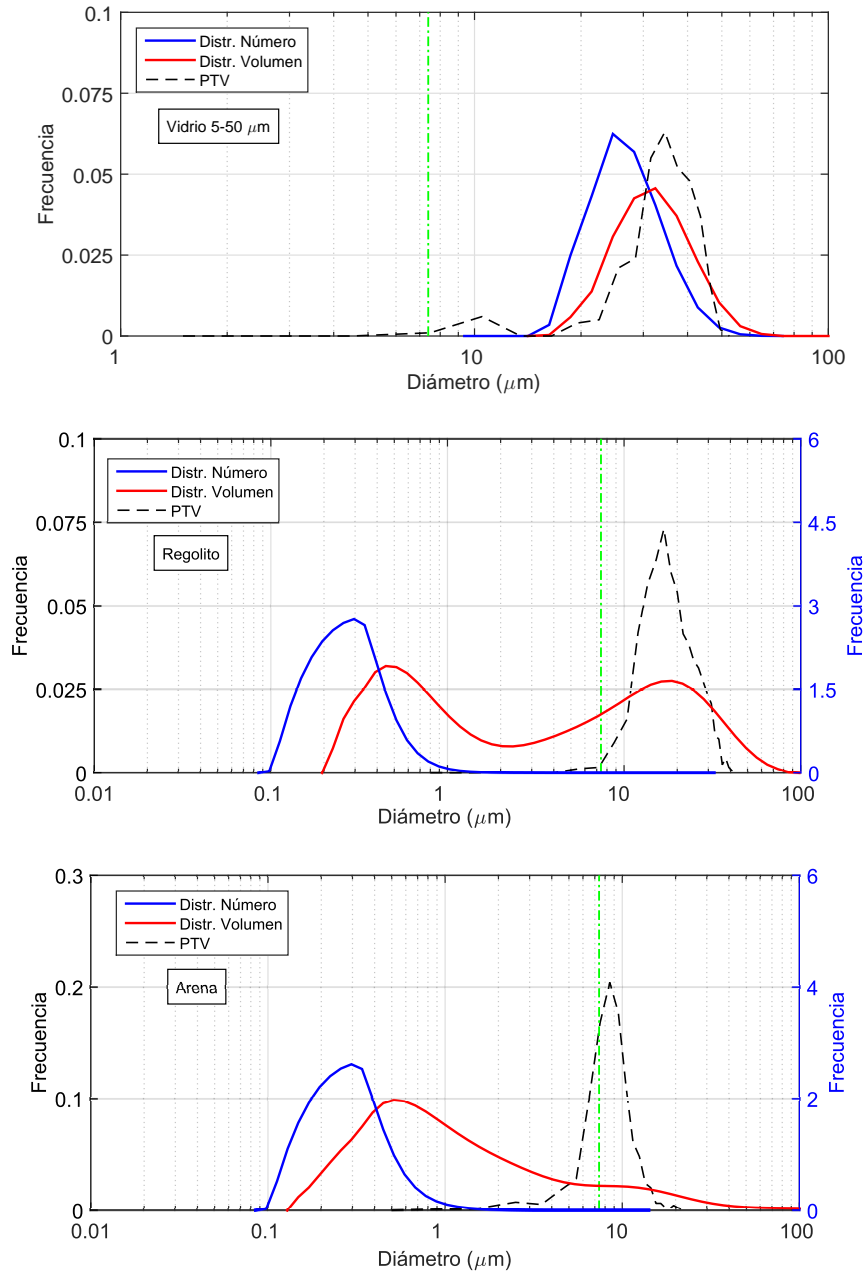


Figura 3.13: Distribuciones de tamaños normalizadas de muestras dispersadas en el equipo de difracción láser con aire seco a 1 bar, junto al análisis de tamaños de PTV (D_{ae}). El eje vertical secundario, cuando aparece, pertenece a la distribución en número.

normalizadas (Área bajo la curva igual a 1). Cuando es necesario para una mejor visualización se incluye un eje vertical secundario para la distribución

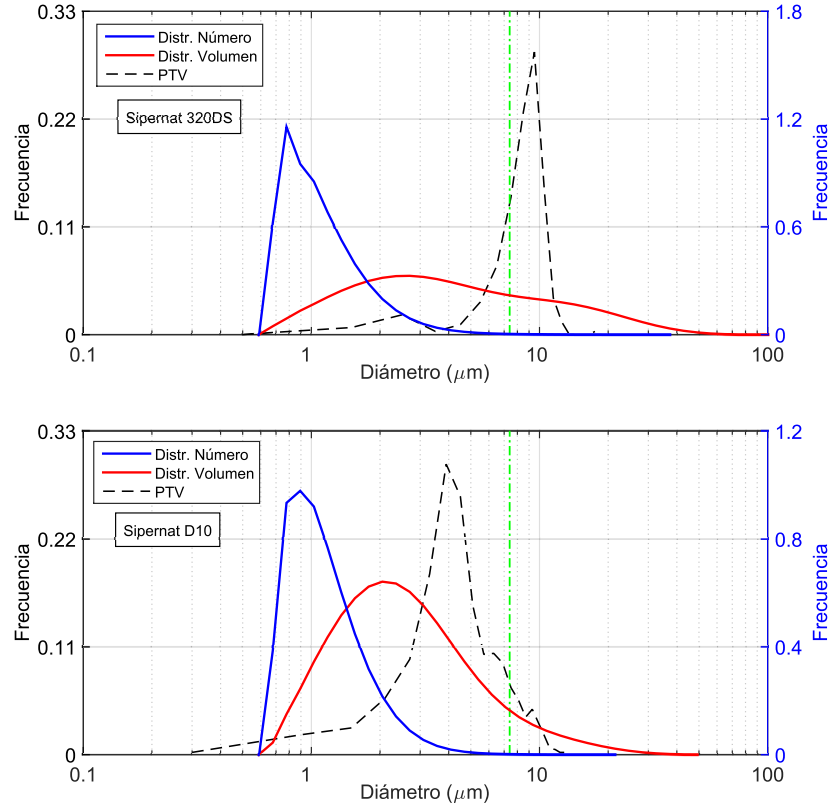


Figura 3.14: Distribuciones de tamaños normalizadas de muestras dispersadas con aire seco $P_{aire}=1$ bar, en el equipo de difracción láser y en los ensayos de PTV (D_{ae}). El eje vertical secundario pertenece a la distribución en número.

en número. Con una línea punteada en verde se indica el límite de resolución de la óptica usada en las grabaciones de PTV ($7,4 \mu\text{m}/\text{px}$).

Para comparar los resultados hay que tener en cuenta que las curvas en volumen son distribuciones en volumen, y tanto PTV como las curvas en número son distribuciones en número, por lo que estas dos son directamente comparables. Lo primero que salta a la vista en las figuras es que las distribuciones de tamaño obtenidas en PTV se sitúan en el entorno de las otras curvas, pero siempre sesgadas a la derecha respecto a la distribución en número del método estándar de difracción láser. Para las bolas de vidrio, que son el material con un tamaño de partícula más monodisperso (homogeneidad en los diámetros de partícula), las tres distribuciones tienen una anchura parecida y están centradas en torno a diámetros similares ($25\text{-}35 \mu\text{m}$). En un polvo totalmente monodisperso las distribuciones en volumen y en número solaparían perfectamente; la curva de PTV lo haría siempre que al medir R_{ae} no hubiese componente horizontal de deriva en las velocidades de las par-

tículas, pues la incertidumbre Δv_z desaparece, y siempre que las partículas fueran de forma esférica y sólidas (porosidad cero). Por el contrario, a mayor polidispersión de una muestra las estadísticas en volumen y número se irán alejando unas de otras porque dan importancia a factores distintos.

Arena y regolito son análogos entre sí en cuanto a distribución de tamaños; las distribuciones en número están muy sesgadas hacia diámetros de partícula pequeños por la existencia de una fracción de finos importante en ambas muestras, como ocurre en polvos generados por molienda (ambas lo son). Este sesgo muestra que si contáramos las partículas en una alícuota de regolito o arena las más numerosas son aquellas con diámetros comprendidos entre 0,1 y 1 μm . Por otra parte las distribuciones en volumen presentan tamaños medios más grandes; aunque en estos materiales la fracción fina sea más numerosa el grueso de su volumen está dominado por partículas mayores (o aglomerados de partículas pequeñas que resisten las tensiones durante la dispersión en el equipo de difracción láser). Precisamente las distribuciones de PTV están desplazadas a mayores diámetros; esto indica que cuando analizamos las imágenes solamente estamos estudiando las partículas/agregados de arena y regolito de mayor tamaño. Se aprecia también que las partículas analizadas están cercanas al límite inferior de resolución de la óptica. Este valor de 7,4 μm no es un límite estricto a la sensibilidad de la técnica, pues D_{ae} es una variable derivada de la velocidad vertical y puede ocurrir que, aun teniendo un tamaño mayor que 7,4 μm , un cuerpo sea detectado con una velocidad vertical u_z que corresponda a un $D_{ae} < 7,4$, bien porque hay una componente horizontal en la velocidad o porque el cuerpo es poroso y/o muy irregular, desviándose del caso de una partícula sólida esférica (la velocidad vertical de caída por gravedad en un fluido es proporcional a la densidad de partícula ρ_p , y un aglomerado de partículas siempre tiene una $\rho_{agreg} < \rho_p$ por ser poroso).

El caso de las muestras de Sipernat es parecido a los anteriores en tanto que en PTV se están analizando las fracciones de tamaño más grandes dentro de cada material. Las sílices comerciales Sipernat® son aglomerados altamente porosos de nanopartículas sinterizadas [73,85]. A la vista de los resultados creemos que es norma general que a medida que el tamaño de las partículas de un material es menor la componente horizontal en la velocidad se hace más importante respecto a la vertical porque menores turbulencias o corrientes de gas son capaces de crear un movimiento horizontal significativo. Precisamente, ambos compuestos de sílice son los de menor diámetro medio de todos los materiales usados. En definitiva, podemos concluir que

1. Los diámetros que asignamos a los aglomerados y partículas con el análisis de imágenes en PTV son sensiblemente mayores que el rango de diámetros medidos por un método estándar como la difracción láser.
2. Si el material consta de una fracción de finos ($d \leq 1 \mu\text{m}$) relevante, la técnica PTV no analizará la carga en las partículas que conforman esta

fracción fina, sino la de aquellos aglomerados y partículas presentes en las fracciones más gruesas del material, lo que nos lleva a que

3. Existe un límite inferior de detección en el diámetro de partícula para la técnica PTV que, si bien no es un límite estricto, se puede situar en un entorno cercano a las $7,4 \mu\text{m}$ de diámetro, y que viene dado por la óptica usada en la cámara de adquisición de imágenes.

3.4.2. Distribución de carga en partículas

Los valores experimentales de carga neta por partícula se pueden comparar con los argumentos teóricos expuestos en la sección 3. En la figura 3.15 se ilustran los números de Reynolds del movimiento oscilatorio horizontal $Re_{x,i}$ de las partículas según la ecuación 3.14, sustituyendo el valor de carga por el obtenido para cada partícula, q_i , y el tamaño de ésta por los radios aerodinámicos medidos, $R_{ae,i}$. Para la densidad ρ y el campo medio E_o hemos usado valores medios de 2500 kg/m^3 y $1,35 \text{ kV/cm}$, respectivamente. Las líneas discontinuas representan la dependencia de Re_x en función del tamaño de partícula para el caso en que ésta estuviera cargada hasta el nivel máximo dado por la rotura dieléctrica del gas (ec. 3.15). Para que la técnica de medida tenga validez los puntos experimentales han de ser menores que el límite dado por las líneas discontinuas. En las gráficas se observa también que existe una gran dispersión en $Re_{x,i}$ dentro de un mismo material, a pesar de lo cual se intuye tendencia al alza con el valor de $R_{ae,i}$. Esto apunta a que partículas más grandes adquieren una mayor carga q_i , presumiblemente por poseer una mayor superficie disponible para el contacto y la transferencia de carga. No es posible realizar la misma comparación en dirección vertical que la que hemos visto para el eje x, puesto que el número de Reynolds $Re_{z,term}$ (ec. 3.6) asume una caída en condición terminal de la partícula en el fluido (que la velocidad de caída es constante por haberse equilibrado las fuerzas sobre el cuerpo). Esta misma condición se tiene en cuenta para derivar la expresión de radio aerodinámico. Por tanto, $Re_{z,term}$ y R_{ae} son funciones de la velocidad de caída u_z y están relacionados entre sí de la forma $Re_{z,term} = \frac{2g\rho_p\rho}{9\eta^2} R_{ae}^3$. Al representar gráficamente a la manera de la figura 3.15 los puntos coincidirían con la línea de $Re_{z,term}$ y no es posible extraer información alguna de los datos.

Como se discutió en la sección 3 - ecuación 3.19, el desfase entre el movimiento oscilatorio de la partícula y el campo eléctrico está bien definido para polaridades de carga negativa y positiva (figura 3.7). A los valores θ de cada partícula obtenidos en el análisis de imágenes se les sustrae la incertidumbre por el retraso en el disparo de la cámara respecto a la adquisición de voltaje (sección 3.3.3) quedando así el desfase de cada partícula θ_i para identificar su polaridad. En la figura 3.16 hemos representado dichos valores para todas las partículas analizadas, donde el color de cada símbolo hace referencia a un

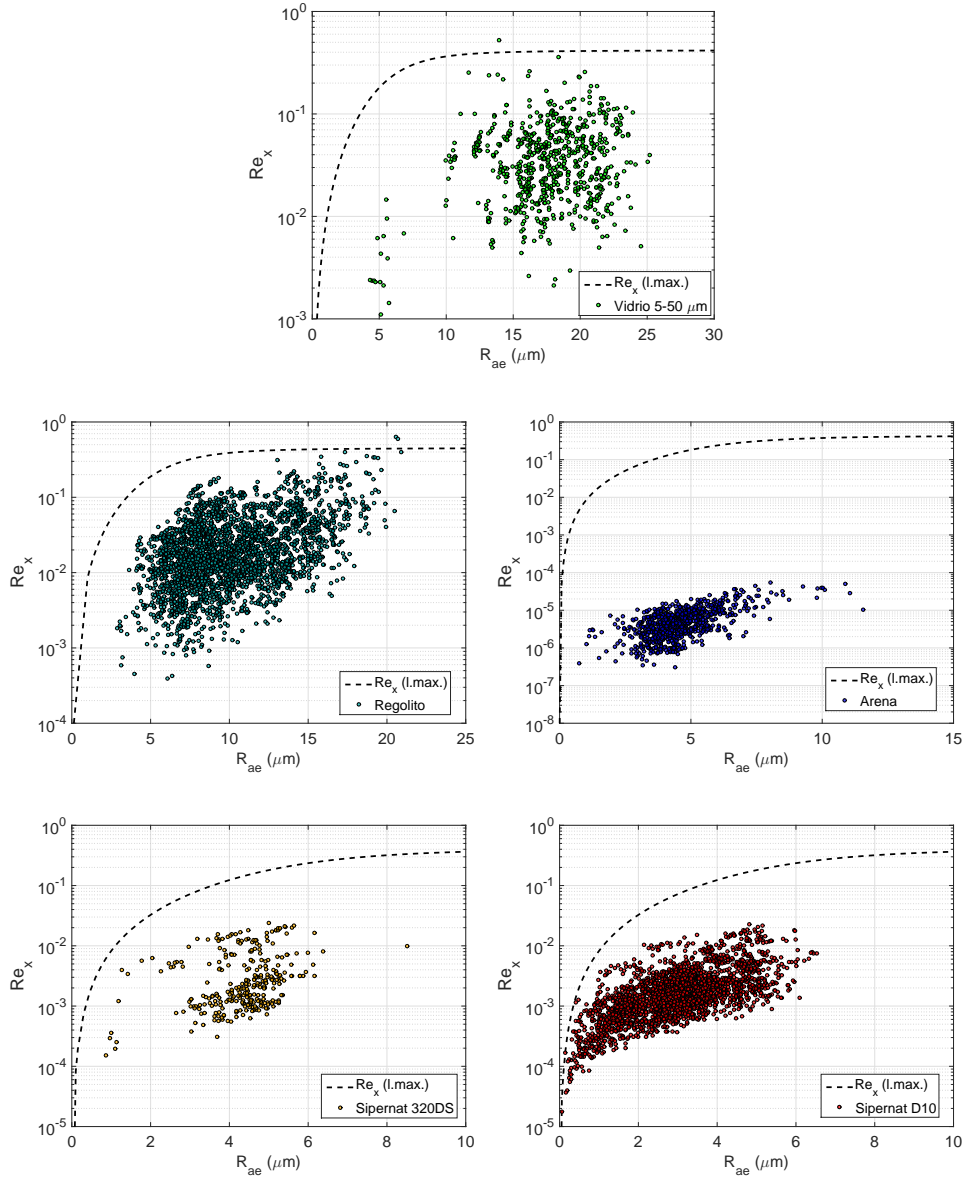


Figura 3.15: Número de Reynolds terminal en la dirección horizontal, $Re_{x,term}$ (ec.3.14) para los diferentes materiales, ordenados de arriba a abajo y de izquierda a derecha en orden creciente de diámetro medio d_{Sauter} . Nótese los diferentes límites en las escalas de los ejes horizontal y vertical. Las líneas discontinuas representan el valor de Re_x en el que la partícula tiene carga máxima.

material distinto. Como la única fuente de error identificada es de carácter sistemático y ya está sustraída en θ_i , los puntos no incluyen barra de error. Lo que se presenta en el eje vertical es el cociente $\theta_i(rad)/\pi$, que puede tomar valores comprendidos entre 0 y 2. Cualquier valor que aparezca en torno

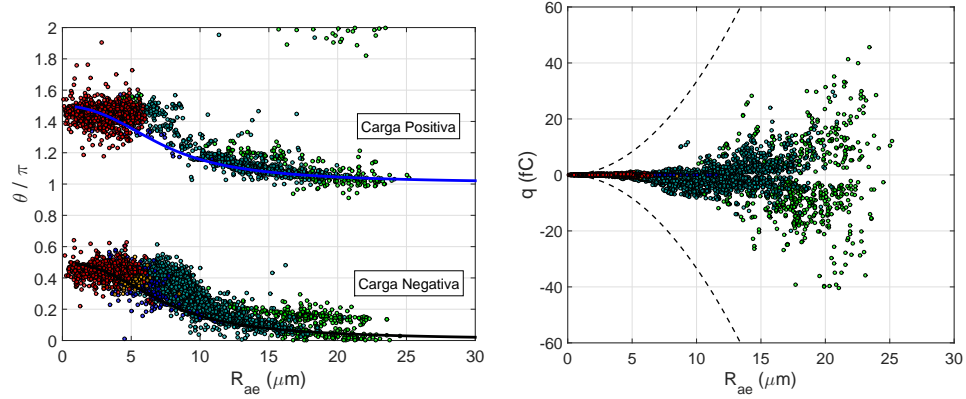


Figura 3.16: Izquierda: Desfase experimental entre partícula y campo eléctrico para todos los materiales junto a las líneas de valores esperados para carga negativa y positiva. Derecha: Carga experimental para todos los materiales. Las líneas a trazos representan los límites máximos de carga eléctrica superficial, q_{max} .

a 2 es por tanto equivalente a aquel con $\theta_i/\pi \sim 0$. Aparecen 2 conjuntos de datos agrupados en torno a las líneas de desfase esperado y que siguen la tendencia de éstas al incrementarse R_{ae} . Estos conjuntos tienen también cierta dispersión en los puntos, cuya anchura máxima no llega a ser 0,4 veces el valor de π rad salvo algunos puntos aislados. A pesar de la dispersión resulta sencillo relacionar cada punto con una de las dos líneas de desfase, siempre están mucho más cerca de una que de otra. Tampoco parece haber ninguna relación entre el tamaño de la partícula y la distancia de los puntos a las líneas de desfase; es decir, no es aparente ninguna relación entre el grado de dispersión de los puntos y R_{ae} .

Finalmente, una vez asignada a cada partícula la polaridad de su carga superficial hemos cubierto el paso necesario para establecer las distribuciones de carga durante la dispersión en el tribocargador. Es esto lo que se ilustra en la gráfica derecha de la figura 3.16, para todas las partículas de los materiales analizados y junto a las curvas -en discontinua- de carga máxima impuesta por la rotura dieléctrica del aire. A continuación separaremos estas distribuciones de carga para cada uno de los materiales.

La manera de presentar las distribuciones de carga para los diferentes materiales ha sido dibujar q_i vs R_{ae} y en forma de histograma (figuras 3.17 a 3.21). q_i se acompaña de líneas discontinuas que marcan el valor máximo de carga q_{max} en función del tamaño, según la ec. 3.15. Todos los datos tienen incluida barra de error (según se discutió en la sección 3.3.3), aunque en muchos casos ésta es de menor tamaño que el símbolo. Solamente en el caso de la arena se ha decidido dotar con barra de error a 1 de cada 10 datos para una mejor visualización. De las barras que se han omitido ninguna es mayor

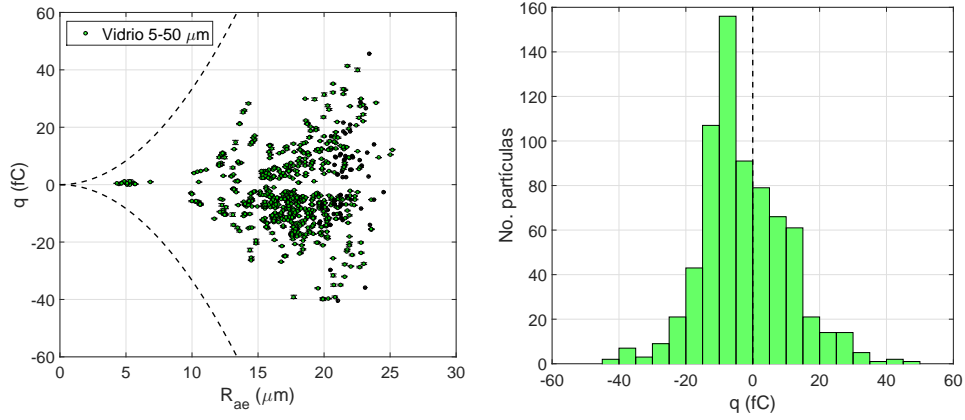


Figura 3.17: Carga por partícula q_i e histograma obtenidos con PTV para las bolas de vidrio 5-50 μm almacenadas a humedad ambiente (●) y a 10 % HR (●). Las líneas discontinuas en el diagrama de la izquierda son la carga máxima permitida por la rotura del aire, q_{max} .

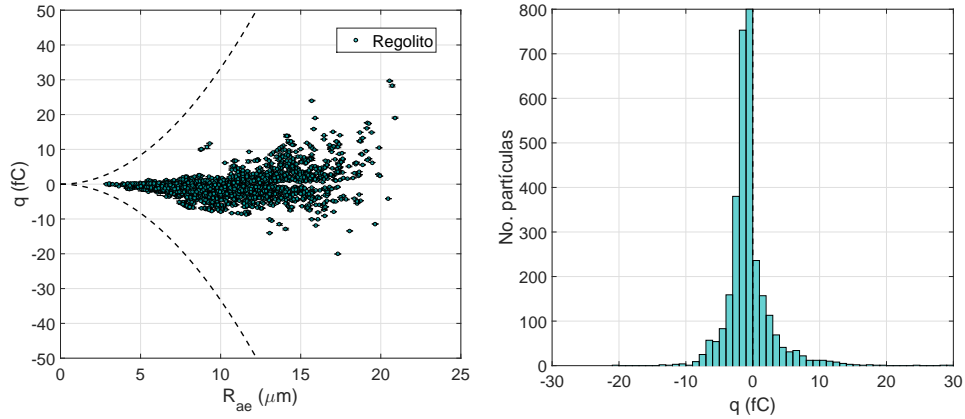


Figura 3.18: q_i e histograma del regolito almacenadas en cámara al 10 % HR. Las líneas discontinuas son los valores límite en la carga, q_{max} .

que las que están representadas.

En un primer análisis se distinguen tres aspectos que son: **1.-)** a nivel de partícula existe una distribución de carga bipolar para cualquier material, como han encontrado otros trabajos tanto en partículas en dispersión [6, 74, 86–88] como en lechos fluidizados [71, 89–92]; **2.-)** en todas las muestras se presenta la tendencia a tener mayor nivel de carga según la partícula crece, aunque no encontramos segregación en función del tamaño como afirma Lacks en sus trabajos tanto experimentales [88] como de simulación numérica sujetos a modelos simples de transferencia electrónica entre partículas [93–96]. Otras referencias que describen el mismo fenómeno

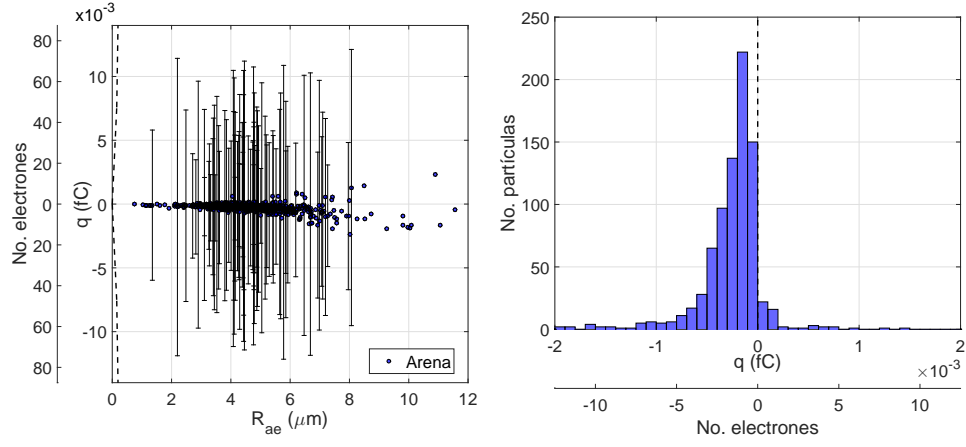


Figura 3.19: q_i e histograma de la arena almacenada al 10 % HR.

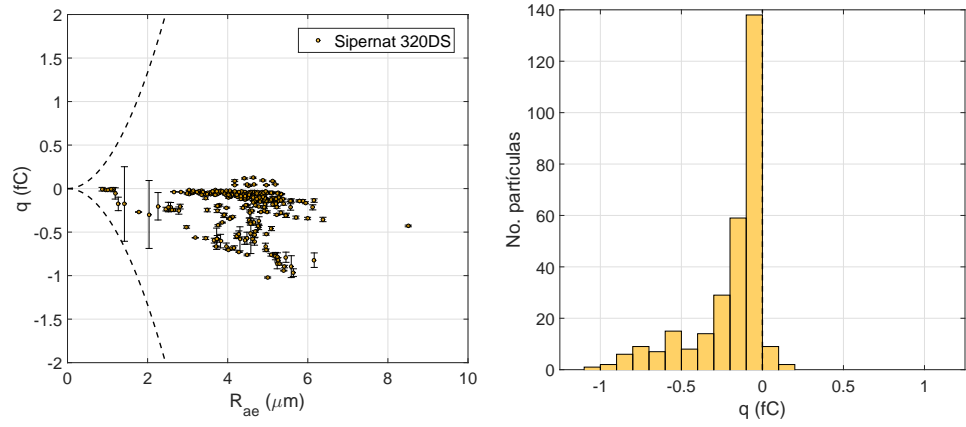


Figura 3.20: q_i e histograma del Sipernat 320DS almacenado al 10 % HR.

son [90,97,98]: presentan resultados en los que las partículas de menor diámetro obtienen carga neta negativa preferentemente, y las de mayor tamaño tienden a cargarse positivamente. Una característica común a todos estos trabajos citados es que en ellos predomina claramente el contacto partícula-partícula. A modo de comparación presentamos en la figura 3.22 el número de partículas cargadas con un signo u otro en función del radio aerodinámico R_{ae} de nuestros resultados con bolas de vidrio y regolito (otros materiales no se adjuntan pero ofrecen gráficas semejantes). En ellos no se observa dominio de las cargas negativas entre las partículas más pequeñas sino más bien en todo el rango de tamaños. Esto nos parece indicativo de que en nuestros experimentos domina ciertamente el contacto partícula-pared, como corresponde a una dispersión en régimen de fase diluida [99]. **3.-)** En los histogramas dominan las poblaciones de partículas con carga negativa.

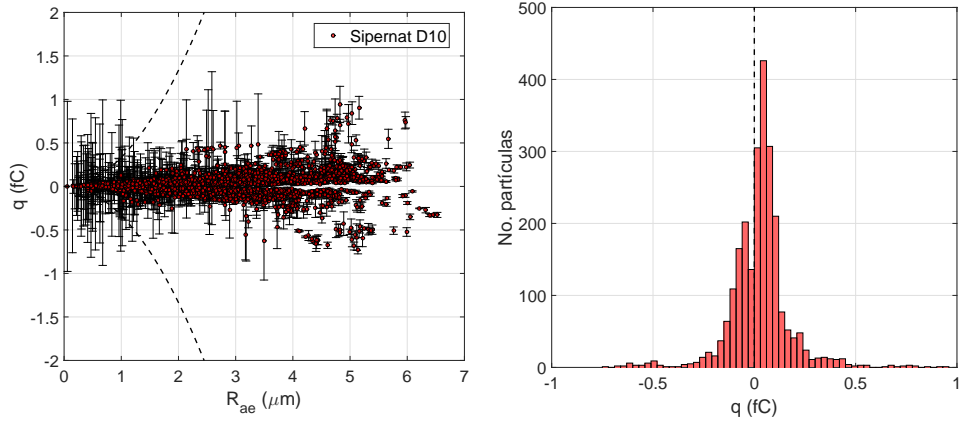


Figura 3.21: q_i e histograma del Sipernat D10 almacenado al 10 % HR.

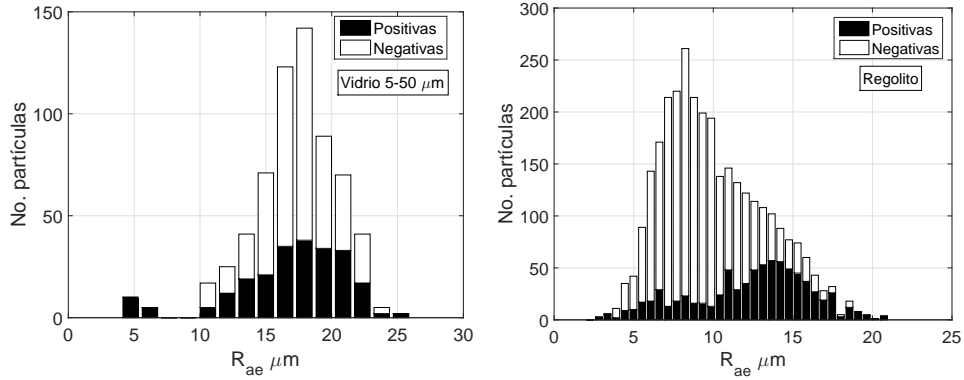


Figura 3.22: Número de partículas con carga neta positiva y negativa en función del radio aerodinámico R_{ae} para dos de los materiales analizados.

Solamente la sílice hidrófoba (Sipernat D10) tiene una distribución en que las cargas positivas son mayoría. En su homóloga hidrofílica (Sipernat 320DS) dominan las cargas negativas, y puesto que ambas tienen idéntica composición química y morfología, las diferencias en la distribución de carga quizás vengan motivadas por los diferentes grupos funcionales siloxano y silanol (Fig. 3.23) enlazados químicamente a la superficie [100], y responsables del carácter hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Diversos trabajos han obtenido una fuerte dependencia entre la composición química en la superficie de materiales aislantes y la carga superficial por contacto. En las referencias [44, 60, 101], la superficie de las partículas está cubierta por moléculas con un catión fuertemente unido a aquella y un anión débilmente unido, o viceversa, de manera que la parte débil es la que se transfiere durante el contacto. Encuentran que el signo de la carga final es igual al

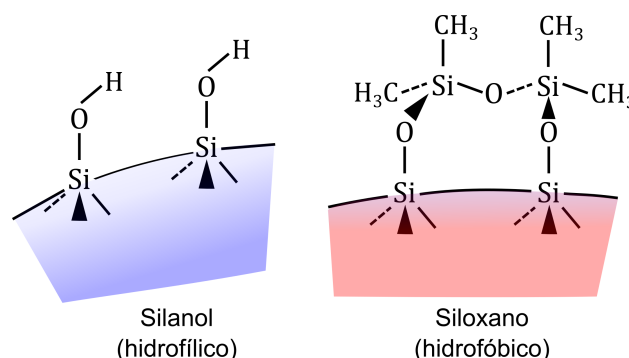


Figura 3.23

del ión débilmente unido, y la magnitud de q es directamente proporcional a la concentración superficial de los iones. Lo observado con Sipernat tiene equivalente en la referencia [27], donde se llegan a clasificar las cargas superficiales generadas en función de la capacidad donadora/aceptora de electrones de las moléculas superficiales. Un grupo con gran capacidad aceptora (ácido de Lewis) hará que la superficie quede cargada negativamente, y un carácter donador (base de Lewis) provoca la carga positiva. Los grupos silanol del Sipernat 320DS son ácidos de Lewis por la alta electronegatividad del átomo de oxígeno, mientras que los grupos metilo del siloxano en el Sipernat D10 tienen carácter donador. Por ello parece justificado encontrar en el análisis por PTV una mayor población de partículas cargadas negativamente en el Sipernat hidrofílico, y lo opuesto en el hidrofóbico.

Antes de seguir con la comparación entre las distribuciones de carga de los materiales nos detendremos en el caso de la arena molida. Ya se mencionó que su distribución es la que más incertidumbre presenta, otro aspecto notable es el bajo nivel de carga eléctrica que aparece en las partículas analizadas, y a todos los efectos se puede considerar como nula. Tan bajo, que en la figura 3.19 se añade un segundo eje con el número de cargas elementales (número de electrones) equivalente. Si tenemos en cuenta las barras de error, la carga en las partículas oscila en un intervalo de amplitud de 2×80 cargas elementales. Inmediatamente surge la cuestión de cuán sensible es la técnica PTV y si estos valores de carga tan bajos tienen sentido o por el contrario son un artificio resultado de los cálculos. La ecuación 3.18 de la que se deriva q_i es función de las variables amplitud de trayectoria, $|x_o|$ y de R_{ae} . Respecto a aquella, si atendemos a la oscilación total $2 \times |x_o|$ (Figura 3.10) el 7,7% de las partículas de arena representadas tiene un valor de entre 1,3 y 2 píxeles, cercano a 1, que es lo mínimo que en las imágenes se podría detectar. El 92,3% de partículas restantes tiene valores mayores que 2 píxeles, donde el más frecuente es 5 px. Esto parece suficiente para descartar que la baja carga se deba a una incorrecta asignación de la amplitud de oscilación. En

el análisis de imágenes, además, sólo se analizan trayectorias de partículas que hayan durado al menos 1 ciclo completo de campo eléctrico. Respecto al tamaño R_{ae} de las partículas, la distribución está centrada en torno a $\frac{10}{2} \mu\text{m}$ (Figura 3.13), similar a la del Sipernat hidrofílico y por encima del Sipernat hidrofóbico. Todo lo anterior apunta por tanto a que ninguna de las dos variables más influyentes en el cálculo de q_i toma valores anormalmente pequeños como para provocar que la carga calculada esté en el orden de $10^{-18} C$. En lo referente a las barras de error, hemos comprobado que los valores de Δq (ec. 3.22) en la arena son similares en magnitud a los del resto de materiales, pero al tener valores de carga tan bajos la proporción entre ambas se agranda. Concluimos pues que la carga eléctrica en la muestra de arena se puede considerar cero a todos los efectos, pero no es debido a una falta de sensibilidad en la técnica; pensamos que probablemente las partículas de arena, debido a su pequeño diámetro, siguen las líneas de flujo de gas durante la dispersión dentro del tribocargador de acero, su inercia no es suficiente para hacerlas salir de las líneas y colisionar con las paredes con la suficiente velocidad para que la carga adquirida sea relevante.

Intentemos ahora comparar las distribuciones de carga entre los diferentes materiales. Revisando a ojo las figuras 3.17 a 3.21 parecería que, de media, las partículas de vidrio entre 5 y 50 μm son las que obtienen una mayor carga superficial. Le seguiría el regolito, después ambas sílices con un nivel de carga similar, y finalmente la arena a mucha distancia del resto. ¿Cómo cuantificar esto? La manera más sencilla -y menos representativa- sería hacer la media de los valores absolutos de carga para las N partículas,

$$\bar{q}_i = \frac{\sum_{i=1}^N |q_i|}{N} \quad (3.23)$$

No es más que poner número a lo que se hace a ojo con las gráficas; crear una idea de cuán alto llegan las cargas electrostáticas en el material sin tener en cuenta ninguna otra característica de éste, como la cantidad de masa. Esto sí es tenido en cuenta por el valor medio

$$\bar{q}_m = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|q_i|}{m_i}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|q_i|}{\frac{4}{3}\pi\rho_p R_{ae,i}^3}}{N}, \quad (3.24)$$

en el que ρ_p es la densidad del material sólido, y para calcular la masa se usa el radio de partícula suponiendo que son de geometría esférica. De la misma manera y usando la superficie de una esfera de radio R_{ae} derivamos una carga media por unidad superficie \bar{q}_{sup} . En la tabla 3.2 se presentan los valores medios para las distribuciones de cada material. Repitiendo lo dicho con anteriorad, si uno se fija en la primera columna podría llegar a

Tabla 3.2: Valores medios de carga aritmético, por unidad de masa y por unidad de superficie, derivados del PTV. Abajo, resultados de referencias bibliográficas para carga por unidad de masa en partículas en dispersión

Material	\bar{q}_i fC	\bar{q}_m nC/g	\bar{q}_{sup} nC/cm ²
Bolas de vidrio 5-50 μm	10,5	208	0,28
Regolito	2,2	200	0,17
Sipernat 320DS	0,2	342	0,09
Sipernat D10	0,1	1167	0,11
Arena	3×10^{-4}	0,3	1×10^{-4}
s.e. [87]*	-	2000	-
Tóner [74]	-	3000 - 8000	-
Sílice [75]	-	20 - 100	-
Carbón vítreo [75]	-	20 - 100	-
Ceniza [86]	-	6000	-
Alúmina [86]	-	6000	-
s.e. [102]**	-	1 - 100	-

*Sin especificar. Formulaciones farmacéuticas.

**Sin especificar. Conductividad eléctrica $\sigma \approx 10^{-12} \text{ S/m}$.

pensar que, por la gran variabilidad entre las cargas medias en uno y otro material, existe una gran diferencia en la capacidad de los materiales de obtener carga electrostática bajo condiciones similares de dispersión. Sin embargo, cuando observamos los valores medios por unidad de masa o de superficie la variabilidad disminuye, especialmente si se obvia el caso de la arena molida. Esta homogeneización es fácil de entender porque la masa -pero sobre todo la superficie- son variables importantes en los procesos de carga por contacto. A mayor superficie disponible en una muestra hay más zonas expuestas al intercambio de cargas cuando ocurra el contacto. Por tanto al eliminar esta variable nos queda una información más filtrada sobre el proceso de carga en materiales dispersados. A modo comparativo, la tabla 3.2 recoge también resultados de \bar{q}_m derivados de publicaciones científicas sobre otros trabajos de carga en materiales en dispersión.

3.4.3. Modelo de distribuciones de carga

Para modelar el proceso de carga, la representación más simple es la del condensador. Se consideran las superficies en contacto como un condensador

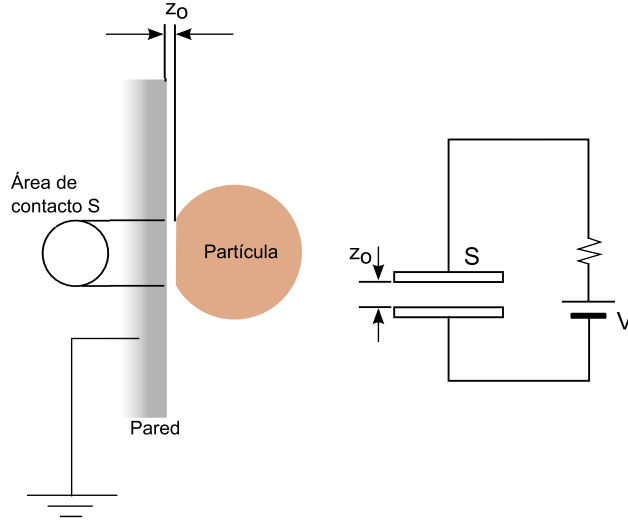


Figura 3.24: Ilustración del sistema partícula-superficie durante la colisión y su circuito equivalente según el modelo de condensador.

plano cuya capacitancia depende del área de las superficies en contacto S , la distancia entre ellas a nivel microscópico z_o , la carga transferida Δq y la diferencia de potencial V [7].

$$C = \frac{\varepsilon_o S}{z_o} = \frac{\Delta q}{k_c V}$$

k_c es una constante de eficiencia de carga y ε_o la permitividad del gas. La diferencia de potencial V depende principalmente del potencial de contacto entre las superficies (V_{cpd}), más otros términos de potencial que van cambiando según el tipo de contacto que se quiera estudiar, y que en los trabajos que nos sirven de referencia para este apartado [81,103] incluyen uno debido a la carga imagen generada sobre la superficie de colisión, V_e , y otro que proviene del campo eléctrico que las cargas de las partículas circundantes generan en la zona del contacto, V_b . Tanto V_e como V_b se consideran proporcionales a la carga instantánea en la partícula, $V_{e,b} \propto q$. Los autores simulan el contacto repetido con la pared de un tubo metálico conectado a tierra, de longitud y diámetro conocidos. Como resultado proponen una función densidad de probabilidad $f(q_m)$ para describir la distribución de carga por unidad de masa en una nube de partículas dispersas que viajan por el interior del tubo. Las consideraciones importantes para obtener $f(q_m)$ son que:

- La carga transferida entre la pared y las partículas es una magnitud continua, y siempre del mismo signo.
- La carga por unidad de masa q_m en las partículas es mucho menor que

!tb

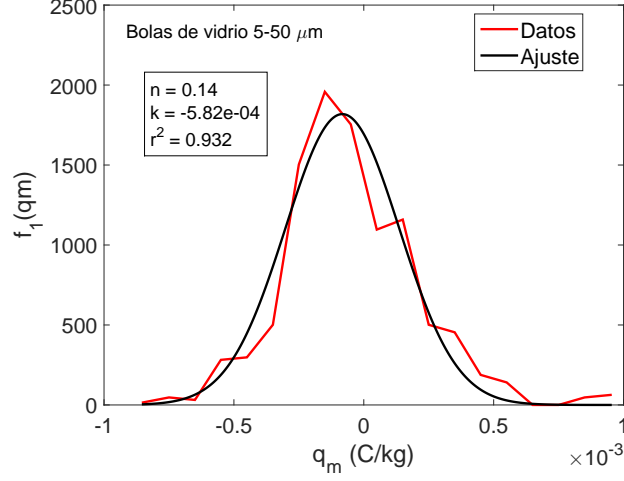


Figura 3.25: Ajuste a los datos experimentales de bolas de vidrio 5-50 μm según la función de distribución del modelo de [81, 103].

la carga máxima de equilibrio que conseguirían tras un número infinito de colisiones, $|q_m| \ll |q_{m\infty}|$ (C/kg).

- La carga inicial de las partículas al entrar en el tubo es nula, $q_{m0} = 0$.

La función de distribución resultante es:

$$f_1(q_m) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}k\sqrt{n}} \exp \left\{ -\frac{(q_m - nk)^2}{2nk^2} \right\} \quad (3.25)$$

donde n es el número medio de colisiones de cada partícula y k (C/kg) lo denominan “factor de electrificación por impacto”. La función $f_1(q_m)$ es equivalente a una distribución normal con valor medio nk y desviación estándar $k\sqrt{n}$. Los autores dan a k el significado físico de una eficiencia en la transferencia de carga por cada colisión cuyo valor no se puede estimar de las propiedades de los materiales, sino que se calcula al optimizar la curva a los datos experimentales. Lo mismo ocurre con n . Además presentan medidas experimentales que indican que k no es un valor fijo, sino que tiene una desviación estándar σ_k , y tanto k como σ_k son función de la longitud del tubo durante la que las partículas han estado colisionando con las paredes.

La figura 3.25 es el ajuste de los resultados de PTV para las bolas de vidrio 5-50 μm a la función $f_1(q_m)$. q_m (C/kg) se calcula a partir de la densidad del vidrio, ρ_p , el radio R_{ae} y la carga medida q_i suponiendo que las partículas son esféricas. Sorprende que el número de colisiones medio sea <1 , pues esto indicaría que las partículas consiguen la carga sin necesidad

de chocar 1 vez con la pared del tribocargador. Deberíamos tener un valor estimado de k para conseguir un n representativo.

3.5. Resumen

En este capítulo hemos descrito una técnica (PTV) para medir la carga de una fracción de las partículas en dispersión que salen del tribocargador de acero. Se ha explicado cómo los materiales, el montaje y las condiciones de grabación son adecuados para analizar las partículas en estado estacionario, condición indispensable para aplicar el análisis teórico utilizado. Los diámetros de partícula medidos con la técnica son apreciablemente mayores que los obtenidos con una técnica estándar de medida. Las razones son que la técnica PTV tiene un límite de resolución de $\sim 7,4 \mu\text{m}$ por la óptica usada y que posiblemente se están analizando una mezcla de partículas y aglomerados a la salida del tribocargador. En el análisis de carga no se ha encontrado diferencia entre la carga adquirida por partículas que fueron almacenadas a baja humedad (10 % HR) respecto al resto. La relación entre la polaridad de la carga y el diámetro de las partículas indica que, en semejanza con lo que cabe esperar en una fase diluida, las colisiones predominantes ocurren entre partícula y paredes. Las medidas de carga por partícula son del orden del fC , y no se han encontrado argumentos para pensar que las menores cargas medidas ($10^{-3} fC$) están fuera del rango de sensibilidad de la técnica; cargas eléctricas tan bajas pueden deberse a la incapacidad del sistema para hacer colisionar partículas muy pequeñas ($R < 1 \mu\text{m}$) con las paredes del tribocargador con la intensidad y frecuencia necesarias. Una comparación de los resultados con datos recopilados en la literatura científica muestra que nuestros polvos dispersos adquieren niveles de carga eléctrica superficial equiparables a las referencias. Finalmente, se han intentado examinar los resultados bajo el punto de vista de un trabajo teórico-experimental que considera el choque continuo entre partículas dispersas y las superficies internas de un tubo conductor. Aunque el número de grados de libertad en el modelo limita el análisis, hemos podido entender que variables como el número medio de colisiones entre partícula y superficie y la eficiencia en la transferencia de carga durante cada colisión son significativos en triboelectricidad.

Capítulo 4

Límites de carga en sólidos granulares

4.1. Introducción

En este capítulo describiremos los trabajos realizados para estudiar la triboelectricidad en asientos de partículas, con un número de partículas lo suficientemente grande para que el conjunto forme estructuras con una fracción sólida definida y representativa. Entender los niveles de carga eléctrica de los polvos aglomerados y los factores que lo potencian y limitan es un paso previo al estudio de los estados de empaquetamiento de las partículas en el asiento, pues las fuerzas eléctricas en el seno del medio granular se suman a las otras fuerzas predominantes, principalmente fuerzas de van der Waals y -cuando existen puentes líquidos en los contactos entre partículas- fuerzas capilares.

Cuando se analiza en un material granular la separación de carga eléctrica entre superficies en contacto, un asunto es la magnitud de la carga en las superficies de las partículas al alejarse tras el contacto y otro la carga residual una vez que se asientan y aglomeran en el sistema de contención y/o almacenamiento para formar el sólido granular. Esta carga residual no es sólo función de los mecanismos físicos que intervienen en la separación de carga durante el contacto sino de otros factores como la conductividad eléctrica del medio granular o el límite dieléctrico del gas circundante. También son importantes los efectos de las distribuciones de cargas cercanas, que generan campos eléctricos locales diferentes según la geometría y propiedades de los materiales. Estos efectos se conocen como *efectos espaciales*, y en dispersiones en gas, por ejemplo, suelen ser irrelevantes a menos que la fracción en volumen de las partículas sea mayor que un cierto límite que depende del diámetro de partícula y el tamaño del conducto por el que viaja la dispersión [104]. Cuando se encuentran agregadas formando el sólido granular, los efectos espaciales no se pueden obviar si se pretende una descripción rigurosa

del sistema. En el estado agregado las cargas sobre las partículas están lo suficientemente cerca unas de otras para que el campo eléctrico total sea tan intenso como para provocar rotura dieléctrica del gas; la descarga correspondiente da lugar a lo que en almacenamiento en silos se conoce como descargas en cono [105], en las que a la rotura del gas se suma la formación de una vía conductora a través de la que se libera la carga acumulada, principalmente hacia las paredes del silo [106]. Otras veces la cantidad de carga acumulada en la pila de material granular no es suficiente para formar una vía de escape, y el mecanismo de descarga puede ser la descarga corona desde la superficie al gas, como se ha observado en procesos de recubrimiento/pintado de superficies [107].

La carga residual máxima en el medio estaría por tanto limitada por aquella que sea capaz de crear el campo eléctrico que comience la rotura dieléctrica del aire o la descarga corona. En este capítulo mostraremos cómo hemos medido tanto la carga adquirida por el polvo cuando se dispersa en gas como la carga residual una vez asentado.

4.2. Montajes experimentales

El sistema experimental ha de ser capaz de inducir cargas eléctricas por contacto en la muestra y medirlas. Aunque sea un objetivo obvio no por ello es simple. En primer lugar porque la generación de carga en el polvo debería ser constante y reproducible en la medida de lo posible. Esto resulta más sencillo cuando se usan métodos de bombardeo iónico (plasma, efecto corona) porque las partículas quedan inmersas en un gas ionizado con portadores de carga disponibles en exceso, asegurando que las superficies adquieran la máxima carga posible. En triboelectricidad sin embargo se ha de intentar lograr unas condiciones de contacto similares entre ensayos para tener cierta reproducibilidad; velocidad de colisión entre superficies o número medio de colisiones por unidad de tiempo son dos de los factores más importantes. En segundo lugar se ha de poder determinar con precisión la carga eléctrica de una cantidad ingente de partículas; manejar una masa de pocos gramos de partículas de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro supone del orden de 10^6 partículas, y este número crece de manera cúbica al disminuir el tamaño.

Existen algunos métodos que cumplen con estos requisitos, como hacer que las superficies sobre las que las partículas colisionan sean conductoras y estén conectadas a tierra a través de un electrómetro que mide la corriente entre superficies y partículas. Por ejemplo, hacer que el polvo viaje disperso en un gas dentro de un tubo metálico conectado al electrómetro [108,109]. Sin embargo es el método de jaula de Faraday el más usado en la caracterización de carga eléctrica [7,110]. Consiste en 2 espacios cerrados, uno dentro de otro (Figura 4.1). El más externo está delimitado por un material conductor conectado a tierra, que sirve para aislar de interferencias eléctricas al espacio

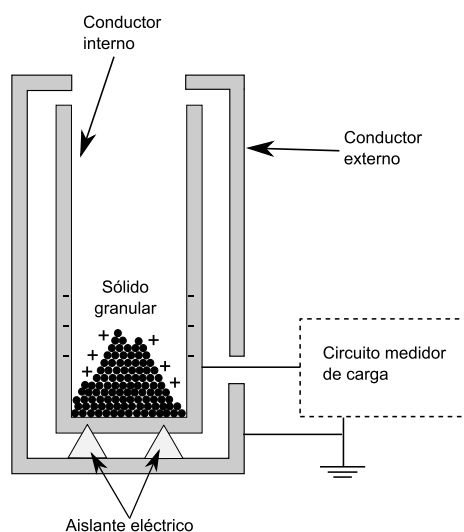
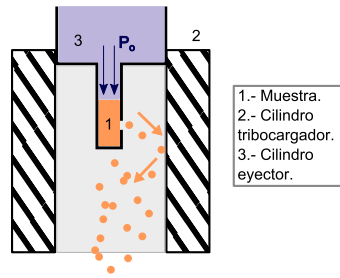


Figura 4.1: Esquema de una jaula de Faraday.

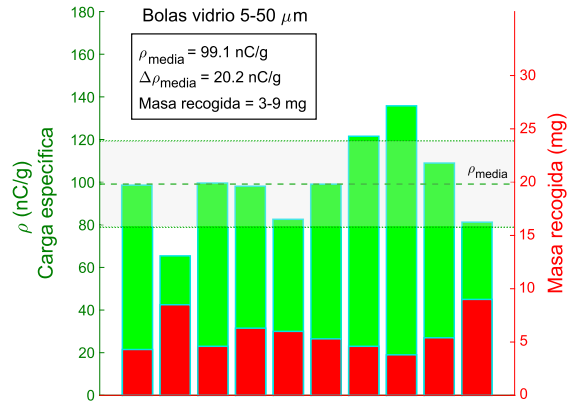
interior, que es un conductor aislado eléctricamente del primero y conectado a un circuito que sea capaz de medir carga eléctrica. Cuando el polvo cargado ($+Q$) se deposita en el recipiente interior, en las paredes de éste se induce una carga eléctrica de igual valor y signo contrario ($-Q$) a la del sólido granular. Por tanto, lo que mide el circuito es $-Q$. La jaula de Faraday es un método versátil, ya que se pueden medir cargas eléctricas estáticas si el medio granular se deposita en el interior, o dinámicas cuando existe entrada y salida para el material, de manera que la medida ocurre durante el tiempo que la muestra pasa en el interior de la jaula.

Pero, como se afirmó anteriormente, antes de medir la carga en el medio granular se ha de conseguir que se cargue por contacto. Nosotros hemos dispersado una muestra de partículas en una corriente de gas para que se venzan las fuerzas que las mantienen cohesionadas y se separen unas de otras, quedando partículas aisladas o pequeños aglomerados que viajan con el flujo de gas y se cargan por contacto con otras superficies.

El primer prototipo que se diseñó para dispersar y cargar la muestra hacía uso de un pulso corto (~ 200 ms) de aire seco dentro de una pieza de geometría cilíndrica (diámetro interior 2 mm) que contenía una muestra de polvo. Éste sale eyectado a través de un pequeño orificio lateral (Figura 4.2a), y las partículas aceleradas colisionaban con la cara interna de un segundo cuerpo cilíndrico fabricado en idéntico material al anterior (PTFE), por lo que actúa como tribocargador dando lugar a la carga por contacto en el polvo. En la Fig. 4.2b se ilustran 10 medidas realizadas con el conjunto disparador-tribocargador-jaula de Faraday para bolas de vidrio 5-50 μm almacenadas a humedad y temperatura ambiente. Las partículas dispersadas se recogían en



(a) Sección transversal del primer prototipo dispersador-tribocargador.



(b) Carga específica media ± 1 desviación estándar (franja horizontal) tras 10 medidas con bolas de vidrio 5-50 μm dispersadas con aire seco. La masa recogida en la jaula de Faraday para cada medida aparece en rojo.

Figura 4.2

una jaula de Faraday conectada a un electrómetro Keithley 6512 funcionando en modo coulombimétrico (fondo de escala 20 nC), y después se pesaba en una balanza de precisión para averiguar la cantidad de material que había caído. Ésta osciló entre 3 y 9 mg durante las 10 medidas realizadas, y la carga medida en las partículas resultó ser positiva siempre, según lo esperado por estar el disparador y tribocargador fabricados en teflón, el material que ocupa la posición más negativa (tendencia a cargarse negativamente) en las series triboeléctricas. Este montaje presentaba sin embargo desventajas importantes para nuestro proyecto, como son que las masas recogidas en la jaula eran de ~ 10 mg como máximo, demasiado bajas para que exista una fracción sólida representativa y hacer alguna medida sobre el empaquetamiento de las partículas, y por tanto, del efecto de la carga eléctrica en dicho ordenamiento. Una segunda desventaja era la dificultad para dispersar muestras de naturaleza cohesiva como la fécula de maíz, debido al pequeño orificio de salida del dispersador, que provocaba atascos de material. Diámetros de salida más grandes no resuelven el problema porque se pierde la capacidad de dispersar las partículas.

El prototipo posterior se convertiría en definitivo porque solucionaba estos problemas de masa dispersada y dificultad en polvos cohesivos. La unidad de dispersión ya fue descrita en el capítulo 3, y era una trompa de agua de efecto Venturi modificada para usar gas como fluido de trabajo. Esta unidad es capaz de trabajar de manera continua siempre que el flujo de entrada de gas no se corte, y tampoco lo haga la alimentación de sólido por el puerto de baja presión. El mecanismo para introducir muestra en la entrada

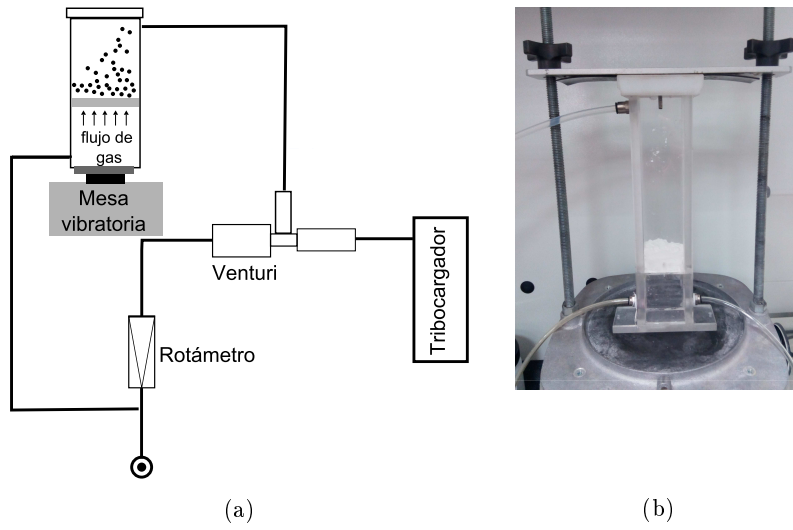


Figura 4.3: a) Celda vibrada, configuración de alimentación y dispersión para muestras cohesivas. b) Detalle de la celda sujeta a la mesa vibratoria, cargada con fécula de maíz.

cambia dependiendo del grado de cohesividad de la muestra. Cuando ésta es poco cohesiva y fluye con relativa facilidad usamos un silo pequeño con una apertura circular ajustable en su base, a través de la cual cae por gravedad el medio granular (Fig. 4.4). Cuando la muestra es demasiado cohesiva para abandonar el silo sólo por la fuerza gravitatoria, éste se sustituye por una celda rectangular de metacrilato, estanca y con un filtro poroso en su interior sobre el que se deposita la muestra (Fig. 4.3). Mientras una mesa vibratoria agita la celda, un flujo de gas pasa a través del filtro, y entre ambos ayudan a desagregar la muestra. Se genera así un flujo de partículas elutriadas que sale por la parte superior de la celda hacia el puerto de entrada del Venturi. Independientemente de si se usa silo o celda vibrada, los caudales de salida del Venturi se mantienen siempre en un rango que provoquen una velocidad de entrada de gas en el tribocargador de entre 10-20 m/s.

Respecto al tribocargador, en este montaje se han usado dos: uno fabricado en nylon (aislante eléctrico) y otro en acero (conductor). El tribocargador en nylon fue mecanizado como un ciclón, con una boca cónica en su parte inferior que sirve de salida para el material (longitud 350 mm, diámetro interior $d_i = 74$ mm), siguiendo las reglas de diseño básicas para este tipo de separadores [111]. Citar brevemente que los ciclones son dispositivos para la separación de partículas dispersas en una corriente de gas, con una eficiencia de separación que teóricamente supera el 90 % si el diámetro medio de partícula es mayor que $\sim 15 \mu\text{m}$. Para diámetros menores la eficiencia decrece exponencialmente. El gas que entra en el ciclón transportando las partículas en suspensión es obligado a fluir en trayectorias helicoidales y, mientras éstas

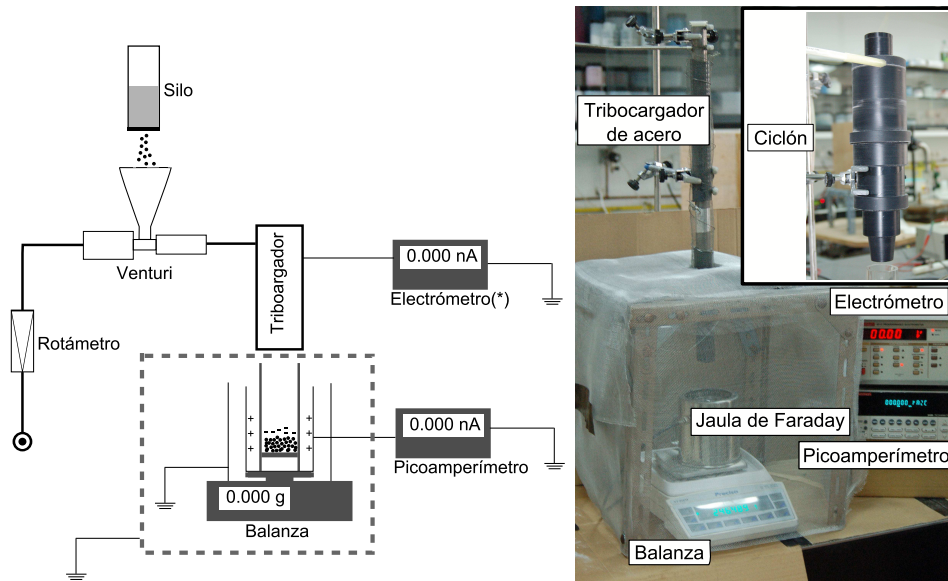


Figura 4.4: Esquema y fotografías del montaje experimental para medir el nivel de carga eléctrica en polvos dispersados y sedimentados. La malla metálica alrededor de la jaula de Faraday se conecta a tierra y ayuda a aislar de interferencias. (*) Cuando se usa tubo de acero como tribocargador, se conecta a tierra mediante un electrómetro.

pierden energía cinética y se descargan por la boca cónica, el gas sale libre de partículas por un agujero en la parte superior. Por el elevado número de colisiones que ocurren con las paredes interiores, los ciclones son muy convenientes para ensayos de carga de polvos [79, 80, 112, 113] e incluso a escala de planta piloto, para separación de residuos [114–116]. El tribocargador en acero ($L = 540$ mm, $d_i = 21$ mm) es de geometría cilíndrica, y su capacidad de limpiar el gas de las partículas que arrastra es menor que la del ciclón. Lo consigue porque, una vez que el gas de transporte entra en él, su velocidad decrece al aumentar la sección y también las fuerzas de arrastre sobre las partículas, con lo que ya no pueden ser sostenidas en el flujo de gas y caen por gravedad a la salida del tubo hacia la jaula de Faraday. También es de uso común la configuración de tubo en trabajos experimentales, especialmente cuando se intenta simular sistemas de transporte neumático [117, 118]. Tanto en ciclón como en tubo de acero la entrada de gas proveniente del Venturi se hace de manera tangencial al eje longitudinal del tribocargador, ya que así se ve potenciado el número de colisiones entre las partículas y las paredes interiores del tribocargador.

Cuando se usa el tribocargador de acero se conecta un electrómetro programable (Keithley 6512) funcionando como amperímetro entre tierra y el tribocargador, de manera que mide la corriente eléctrica que fluye entre el tribocargador y las partículas. De esta corriente, por integración numérica se

obtiene la carga total Q_{disp} transferida a las partículas en dispersión. Para reducir el ruido eléctrico por acoplamiento capacitivo con los dispositivos alrededor, se usa una malla metálica conectada a tierra y que recubre el tubo de acero, pero sin contacto entre ambos. El uso de tribocargadores de naturaleza aislante y conductora nos permitirá conocer si los mecanismos microscópicos de la transferencia de carga entre las partículas y las paredes del tribocargador tienen algún efecto en la carga adquirida.

Tras abandonar el tribocargador las partículas cargadas caen por gravedad en una celda cilíndrica fabricada en material aislante (metacrilato), que está cerrada en su parte inferior con un filtro poroso metálico para depositar las partículas. Este filtro está eléctricamente aislado del exterior de la celda. La celda está colocada dentro de la jaula de Faraday, que a su vez viene conectada por cable coaxial a un picoamperímetro Keithley 6485. Éste mide la corriente eléctrica que se mueve entre tierra y la parte interna de la jaula de manera continua, y sus datos se pasan a un ordenador personal con software licenciado LabVIEW®, donde se integran numéricamente para obtener la carga que hay en la celda de metacrilato en función del tiempo, $Q_{sedim}(t)$, y que se corresponde con la carga del medio granular que sale del tribocargador y sedimenta. Nótese que hacemos distinción entre la carga que es transferida al polvo cuando está disperso, Q_{disp} , y la que tiene al sedimentar en la celda, Q_{sedim} . En el montaje también existe una balanza (Mettler Toledo AB2014-S o Precisa XT) sobre la que descansan la jaula de Faraday y la celda, de manera que con el mismo software se registra la masa en la celda en función del tiempo, $m(t)$. Los datos de carga y masa se registran a una velocidad de entre 4-10 muestras/segundo.

4.2.1. Materiales

Durante el proyecto se puso énfasis en la importancia que tenía para los socios industriales el estudio de materiales de naturaleza inorgánica y del control de la humedad en la muestra. En plantas industriales situadas en climas fríos (baja humedad relativa ambiente) la cohesividad o la facilidad para adquirir carga eléctrica por rozamiento/contacto difieren notablemente de aquellas instaladas en ambientes moderadamente húmedos o muy húmedos.

La temperatura de trabajo y almacenamiento de los materiales en este proyecto fue siempre la ambiental, y los valores de humedad relativa de almacenamiento, principalmente tres. Muestras de cada material eran almacenadas en campanas de vidrio. En la de 60 % HR se introducía junto a las muestras una mezcla de glicerina/agua con una proporción bien definida [119] que hace que la presión de vapor del agua sea la adecuada para alcanzar un grado de humedad determinado. Una segunda campana tenía acetato potásico, altamente higroscópico [120,121], para alcanzar el 30 % HR. En la tercera campana se llevaban a cabo ciclos de vacío con bomba de aceite y relleno con

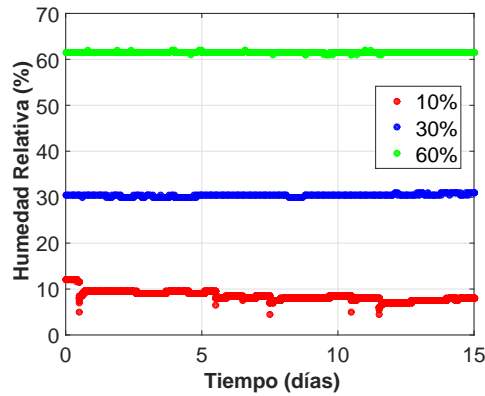


Figura 4.5: Lectura de las sondas de humedad dentro de cada una de las cámaras de almacenamiento de los materiales durante un periodo de 15 días.

N_2 seco desde una bala de gas para mantener las muestras en torno al 10 % HR. Las humedades se midieron con sondas programables de Lascar Electronics Inc. (Fig.4.5). Cuando se mencionen resultados para muestras que no fueron guardadas en condiciones controladas, así se indicará. A continuación nombraremos los materiales y proveedores usados:

- **Bolas de vidrio 5-50 μm** (Duke Scientific Corp). Medio granular inorgánico no cohesivo. Compuestas de vidrio común (componentes mayoritarios SiO_2 y Na_2O), tiene una distribución de diámetro de partícula medio entre 5 y 50 μm .
- **Bolas de vidrio 70-110 μm** (Sigmund-Lindner GmbH). Partículas de vidrio común, material inorgánico no cohesivo.
- **Bolas de vidrio 90-150 μm** (Sigmund-Lindner GmbH). Compuestas de vidrio común, material inorgánico no cohesivo.
- **Poli-metil-metacrilato (PMMA)** (Polysciences Inc.). Material inorgánico no cohesivo con distribución de diámetros muy estrecha (mono-dispersa).
- **Fécula de maíz**. Material orgánico cohesivo.
- **Azúcar común**. Material orgánico no cohesivo.
- **Sémola de trigo**. Material orgánico no cohesivo.

Material	Diámetro medio (μm)
Bolas de vidrio 5-50	33.9
Bolas de vidrio 70-110	92.0
Bolas de vidrio 90-150	125.4
PMMA	200
Fécula	7.3
Azúcar	720
Sémola	796

Tabla 4.1: Diámetro Sauter medio de partícula medido por difracción láser (Mastersizer 2000) en dispersión con aire seco a 1 bar.

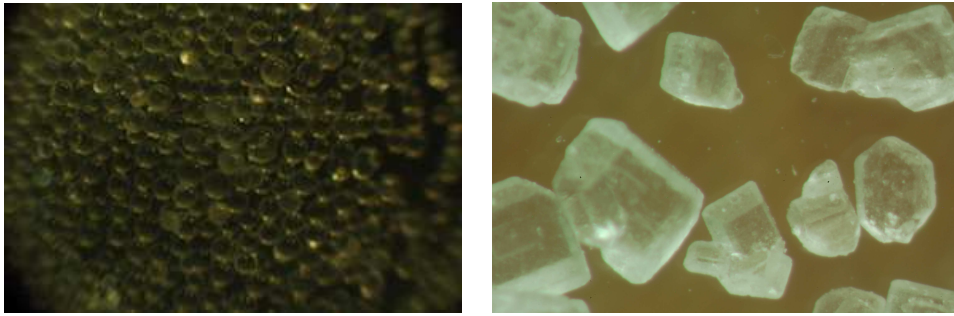


Figura 4.6: Fotografía bajo lupa óptica de bolas de Pmma (izqda.) y azúcar (dcha.).

4.2.2. Incertidumbre en la medida

Las fuentes de error principales son el ruido eléctrico que se induce en el montaje por interferencias externas y la incertidumbre en la masa de partículas dispersada. El primer caso se ve atenuado por las mallas metálicas de protección alrededor de la jaula de Faraday y del tubo de acero (cuando se usa como tribocargador). Con el sistema encendido y un osciloscopio conectado a la salida del picoamperímetro o del electrómetro, la señal de ruido media fue evaluada en $V_{p-p} \simeq 20\text{mV}$ y $V_{rms} \simeq 7\text{mV}$. Como las señales de salida de estos aparatos tienen un valor máximo de $\pm 2\text{ V}$ independientemente de la escala de medida, resulta en una relación señal-ruido de 1 a 0,0035 ($= 7 \times 10^{-3}/2$).

Respecto a la incertidumbre en la masa dispersada, Δm_{disp} , sólo es relevante cuando se usa el tubo de acero como tribocargador. La razón es que con él se mide la carga total transferida a las partículas por las superficies del tribocargador (Q_{disp}), y por tanto debemos conocer la cantidad de muestra que entra en él. No toda la muestra inyectada en el Venturi llegará al tribocargador, pues parte quedará adherida a las superficies de tubos y Venturi,

y en las propias paredes del tribocargador. Así, cuando usamos la masa de material que cae a la jaula de Faraday para asignarle una carga total transferida Q_{disp} , se está sobreestimando la carga eléctrica cedida a la muestra. La manera de aproximar la cantidad de material perdida por adhesión a las superficies es medir la que se inyecta desde el silo y comparar con la que se recoge en la jaula de Faraday. La diferencia proporciona la masa perdida. De este modo se puede evaluar la relación Q_{disp}/m_{disp} y su barra de error. Los valores típicos de masa perdida respecto a la inyectada desde el Venturi oscilan entre el 19 %-69 % para las bolas de vidrio 5-50 μm hasta el 1 %-20 % para las bolas de vidrio 90-150 μm . En general, estos porcentajes decrecen a mayor tamaño medio de partícula y mayor humedad relativa de la muestra. Este hecho también se observa visualmente, pues al terminar el experimento una inspección del interior del tribocargador y tubos accesorios revela la ausencia de adhesión en muestras de tamaño grande como Pmma o azúcar y un aumento a medida que se usan bolas de vidrio más pequeñas. Otra variable en la que Δm_{disp} influirá es la fracción volumétrica de la dispersión, ϕ -como se verá en la sección de resultados-, definida como la fracción de volumen que el polvo ocupa cuando está en forma dispersa en el gas.

4.3. Resultados

4.3.1. Carga en materiales dispersados

Como se ha citado previamente, la carga en partículas dispersadas se puede medir si el tribocargador usado es el de acero. La Figura 4.7 muestra la intensidad de corriente que va al tribocargador de acero, medida con el electrómetro según se inyectan bolas de Pmma durante un tiempo determinado. El eje horizontal secundario es la masa recogida en la celda de la jaula de Faraday conforme avanza el experimento. La integración numérica de la corriente nos da la carga adquirida por las partículas. Dicha carga tiene signo negativo (las partículas se cargan negativamente), pero en la Figura se representa el valor absoluto de Q_{disp} . La relación entre Q_{disp} y la masa medida en la jaula de Faraday tiene un carácter aproximadamente lineal. Esto indica que, asumiendo el mismo tamaño para todas las partículas, éstas obtienen una carga aproximadamente constante a lo largo del experimento, $q_{disp} = Q_{disp}(m_p/m_{disp})$, donde m_p es la masa de la partícula, que se deriva de la densidad del material que la forma (por ejemplo, 2,5 g/cm^3 para vidrio y 1,18 g/cm^3 para Pmma) y del diámetro medio de partícula listado en la Tabla 4.1, $m_p = \rho_p \pi d_p^3/6$.

En la Figura 4.8 se muestra el valor absoluto de q_{disp} en función del radio de partícula medio (Tabla 4.1) para los experimentos con tribocargador de acero. Las líneas discontinua y continua representan los límites máximos de carga superficial sobre una partícula aislada para el caso de descarga corona plana y descarga corona en régimen intermedio [22]. A medida que se deposita

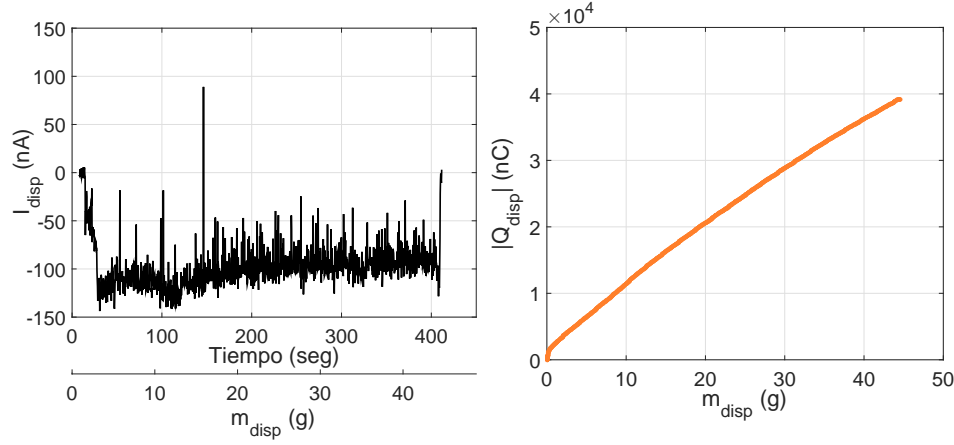


Figura 4.7: Izqda: Intensidad de corriente medida por el electrómetro a través del tribocargador de acero a una tasa de 4 muestras/seg para bolas de Pmma (sin control de humedad) dispersadas en aire seco. Dcha: Carga (valor absoluto) resultante en función de la masa recogida. El eje horizontal en ambas incluye la masa de partículas en la jaula de Faraday conforme avanza el experimento.

más carga eléctrica sobre una superficie aislada el campo eléctrico local va aumentando hasta alcanzar el valor de rotura ($E_r = 3 \cdot 10^6$ V/m en descarga corona plana y $E_r = 37r_p^{-0.3}$ en régimen intermedio) a partir del que toda nueva carga eléctrica que se deposite en la superficie se perderá.

Volviendo a la Figura 4.8, aparecen resultados de experimentos llevados a cabo con muestras dispersas en N_2 y aire, y de muestras almacenadas en condiciones sin control de humedad y bajo humedades relativas desde 10 % a 60 %. Como no se observó un efecto claro de la humedad de almacenamiento en q_{disp} , no está indicada en los puntos de la figura por simplicidad. Sí están diferenciados los puntos experimentales obtenidos con uno u otro gas de dispersión. En las muestras en que se midió la cantidad de masa inyectada aparecen las barras de error típicas de q_{disp} .

En cualquier caso, y por la proximidad de la mayoría de los puntos a la línea discontinua, se aprecia que, independientemente de la naturaleza del material, las condiciones de almacenamiento o el gas dispersante usado, la carga eléctrica transferida desde el acero a las partículas es del orden del máximo permitido según la descarga corona plana, y por debajo de la descarga en régimen intermedio, aunque con una distancia a los puntos experimentales que no llegar a ser de un orden de magnitud. Es notable también que esto ocurra en materiales con partículas de tamaño y morfología muy distintas (alta esfericidad para Pmma y bolas de vidrio e irregulares en el azúcar). Al entrar de manera tangencial las partículas colisionan varias veces con el interior del tribocargador [122]. Sin embargo, estas medidas son un valor promedio resultado de dividir la carga total entre el número total de partí-

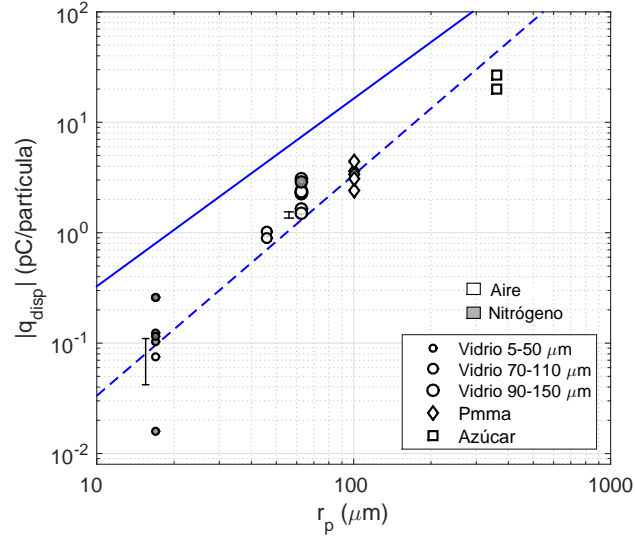


Figura 4.8: Carga (valor absoluto) por partícula en función del radio medio, r_p para materiales almacenados entre 10-60 % de HR, a humedad ambiente, y dispersos en aire seco y N_2 . Se añaden barras de error por efecto de la fracción de masa dispersada que queda adherida y no cae a la jaula de Faraday. (—) Descarga corona plana, $q_{corona,max}^{plana} = 4\pi\epsilon_o 3 \cdot 10^6 r_p^2$. (- -) Descarga corona, régimen intermedio, $q_{corona,max}^{interm} = 4\pi\epsilon_o 37 r_p^{-0,3} r_p^2$.

culas, y por tanto no ayudan a diferenciar si lo que ocurre en el tribocargador es que las partículas van obteniendo mayor carga durante las sucesivas colisiones hasta alcanzar su nivel final, o bien algunas de ellas obtienen muy poca carga eléctrica mientras que otras alcanzan el máximo permitido, sufren descarga al aire y vuelven a obtener carga en la siguiente colisión. Este método tampoco ofrece información sobre el tipo de choque predominante (partícula-superficie o partícula-partícula), aunque la baja concentración de sólidos en dispersión usada en los experimentos indicaría dominancia del choque partícula-superficie. Los criterios bajo los que definimos nuestros ensayos como de baja concentración son los de Klinzing [77] y Matsuyama [104]. Bajo el primer criterio, para que una suspensión sea considerada diluida la relación de flujos másicos de partícula y gas ha de estar comprendida entre 0 y 15 [77]. En nuestros experimentos nunca se sobrepasó el valor 2,5. El segundo criterio lo describiremos en detalle, y parte del estudio teórico-experimental de los autores de la referencia [104] en relación al flujo de partículas a través de tubos de transporte conductores y la consecuente generación de carga eléctrica.

El caso ideal de un partícula cargada y aislada no es realista bajo ningún punto de vista cuando se trabaja con polvos; las partículas cargadas vecinas y paredes de transporte/almacenamiento cercanas tendrán influencia en la electrostática del sistema. Para calcular la carga eléctrica máxima permitida en partículas que se mueven dispersas en un flujo de aire por el interior de

un tubo conductor, Matsuyama [104] lleva a cabo simulaciones numéricas en las que las consideraciones más importantes son:

1. Todas las partículas son esféricas y de idéntico diámetro. Compuestas por material dieléctrico de constante dieléctrica 2.
2. La transferencia de carga sólo ocurre en los choques partícula-superficie, nunca en partícula-partícula.
3. Cada partícula tiene una carga q homogéneamente distribuida sobre toda su superficie.
4. El campo eléctrico resultante sobre la superficie de una partícula problema es la suma de varios términos: E_o , el campo eléctrico generado por toda la suspensión de partículas. E_p , el generado por la polarización de la propia partícula. E_q , debido a la carga q sobre la partícula problema. E_{im} , campo generado por la carga imagen en la superficie del tubo conductor.
5. La concentración de las suspensiones calculadas viene dada por la fracción en volumen de partículas ϕ . Se define como el volumen que ocupa el sólido (partículas) sobre el volumen total (gas+partículas). Abarca un rango que cubre desde suspensiones diluidas a concentradas ($10^{-8} - 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$).

La relación obtenida para la carga máxima en dispersión en función del tamaño de partícula (d_p), la concentración de la suspensión (ϕ) y el diámetro del tubo conductor (D) es:

$$q_{d,max} = \frac{1,1 \cdot 10^{-4} d_p^3}{\sqrt{(\phi D)^2 + 292,4 d_p^3}} [C] \quad (4.1)$$

donde la carga resulta en coulombios si las variables de la ecuación con dimensiones de longitud tienen unidades de metro. Esta expresión muestra dos regiones bien diferenciadas en función de ϕ . Para ilustrarlo gráficamente conviene usar la carga específica por unidad de superficie, $\sigma_{d,max} = \frac{q_{d,max}}{\pi d_p^2}$, donde el denominador es el área superficial de la partícula considerándola como una esfera. También se define un parámetro adimensional:

$$\eta = \frac{\phi D}{d_p} \quad (4.2)$$

Con esto hemos representado en la Figura 4.9 la carga superficial adquirida por las muestras en el tribocargador de acero. Para el cálculo del área superficial se usaron los diámetros medios de la Tabla 4.1. ϕ se deriva del flujo másico medio de muestra y el caudal de gas usado. El flujo másico

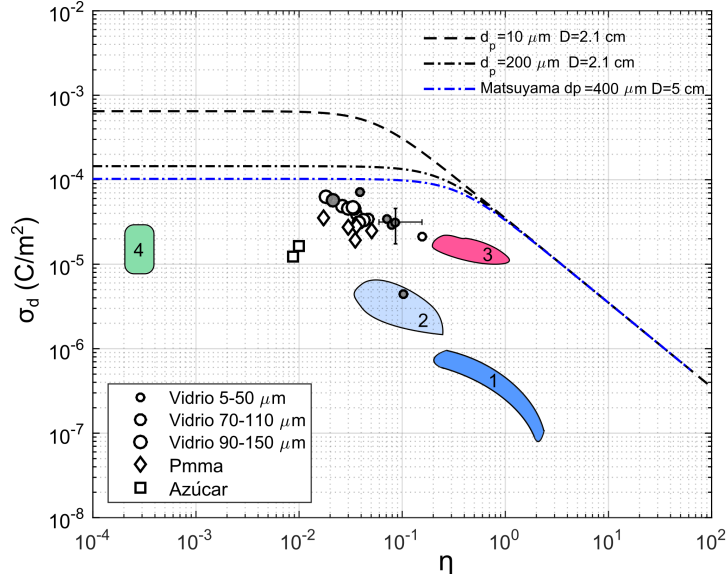


Figura 4.9: Carga superficial específica adquirida en el tribocargador de acero en función de la concentración adimensional $\eta = \phi D/d_p$ de la dispersión, conforme al trabajo de Matsuyama [104]. (1) Resultados con partículas de polietileno de Cartwright [123]. (2) Vidrio, Nieh [124] y ceniza, Matsusaka [81]. (3) Poliestireno, Gajewski [125]. (4) Alúmina, Matsusaka [86, 126].

sale de dividir m_{disp} entre el tiempo de duración del experimento, y para el caudal de gas tenemos caudalímetros de resistencia (SMC). En nuestros datos experimentales sólo se incluyen las barras de error de las bolas de vidrio 5-50 μm , las barras en las bolas de 90-150 μm son más pequeñas que el símbolo de la figura. Las regiones coloreadas son valores adaptados por los autores de [104] a partir de otros trabajos experimentales (referencias en pie de figura). En éstos se usaron tubos metálicos (acero, cobre, aluminio o latón) como tribocargador, con diámetros D entre 4,7 – 10 cm, y longitudes entre 2 y 35 m. En forma de líneas discontinuas se incluyen los valores de carga superficial máxima $\sigma_{d,max}$ en función de η para el diámetro de nuestro tribocargador de acero $D = 2,1$ cm y diámetros de partícula de 10 y 200 μm , similares a los materiales fécula de maíz y Pmma. Observamos que la línea de $d_p = 10$ μm se sitúa por encima; según este trabajo las partículas más pequeñas soportan más densidad de carga superficial. La línea azul está tomada del artículo y repite la tendencia de menor carga superficial máxima a mayor diámetro medio d_p . El diámetro del tubo, D , tiene el mismo efecto en la carga superficial que d_p .

Nuestros datos experimentales caen en una zona por debajo de las líneas de $\sigma_{d,max}$, en la región en que éstas son horizontales. Como se mencionó en un párrafo anterior la ec.4.1 produce dos zonas bien diferenciadas: las

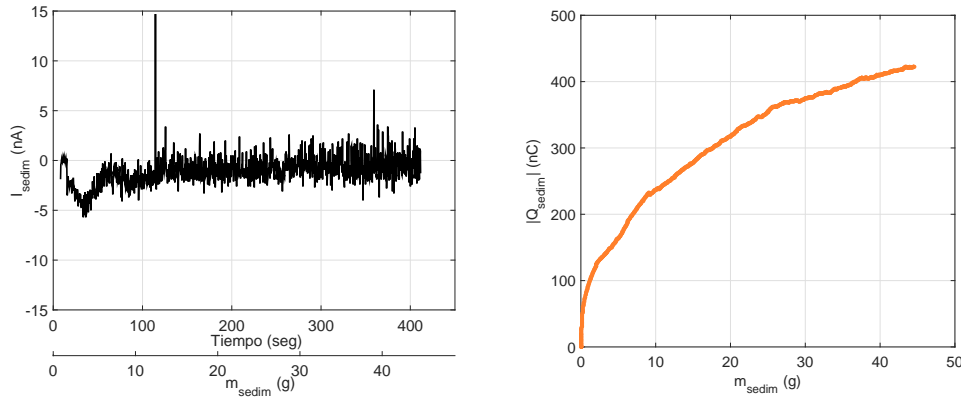


Figura 4.10: Izqda: Intensidad de corriente en la jaula de Faraday a una tasa de 4 muestras/seg para bolas de Pmma (sin control de humedad) en aire seco. Dcha: Carga en función de la masa recogida. El eje horizontal de las dos figuras incluye la masa de partículas en la jaula de Faraday conforme avanza el experimento

llamaremos R1 y R2. En R1 la dispersión es lo suficientemente diluida ($\eta \ll$) para que los efectos de las cargas situadas alrededor de la partícula problema (*efectos espaciales*) no influyan en $\sigma_{d,max}$. En esta parte $\sigma_{d,max}(\eta) \approx cte$ y la línea es horizontal. En R2 la relación entre carga y η se torna inversa, y las líneas teóricas colapsan en una sola. Aquí la influencia del parámetro η en la carga máxima es fuerte. Esta es la zona en que los *efectos espaciales* son dominantes, tanto las cargas en partículas vecinas como en las paredes del tubo conductor se vuelven determinantes. La zona de transición entre R1 y R2 va cambiando en función del tamaño de partícula y del diámetro de tubo.

Que los datos experimentales de todos nuestros materiales aparezcan en la zona R1 respalda que hayamos usado anteriormente (Fig. 4.8) la descarga corona plana y de régimen intermedio para partículas aisladas. De hecho los valores constantes de $\sigma_{d,max}$ se pueden transformar en un campo eléctrico máximo, que los autores calculan en 5,93 MV/m, aproximadamente el doble que el valor de campo crítico E_r que usamos para la descarga plana.

Los resultados de este trabajo apuntan el efecto limitante que tiene la concentración de partículas en la carga máxima. En los siguientes apartados constataremos que este efecto continúa para concentraciones mayores que las dispersiones, en concreto en materiales sedimentados.

4.3.2. Carga en materiales sedimentados

Una vez que los materiales salen del tribocargador caen a la jaula de Faraday, sedimentan y se agregan en la celda cilíndrica a la vez que el picoamperímetro mide la intensidad de corriente.

La Figura 4.10 ilustra la intensidad de corriente que pasa a la jaula de Faraday y la carga total a la que equivale, durante el transcurso del expe-

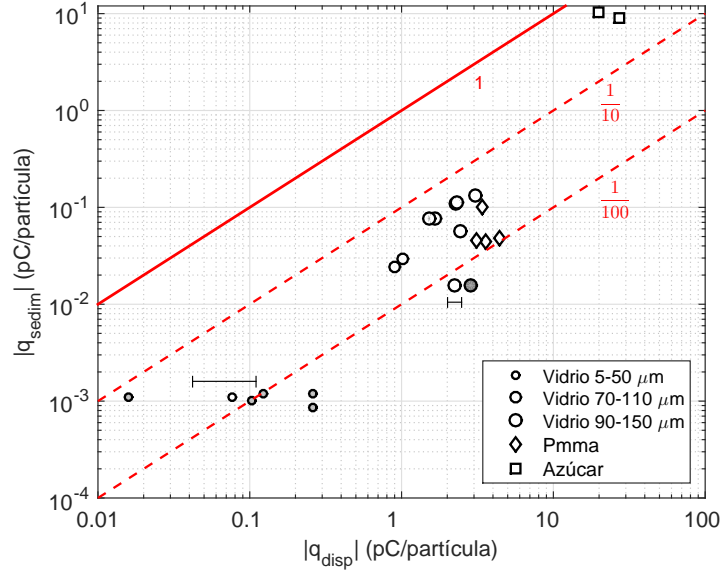


Figura 4.11: Comparación entre carga por partícula en el tribocargador de acero y en la jaula de Faraday. Las líneas representan una relación entre ambas de 1:1, 1:10 y 1:100.

rimento. Estos datos se recogieron en el mismo ensayo que el representado en la Figura 4.7, para bolas de Pmma en aire seco y tribocargador de acero. Idealmente toda la carga adquirida por las partículas en el tribocargador Q_{disp} al final del experimento de la figura 4.7 debería llegar a la celda en la jaula de Faraday. Sin embargo no ocurre así, siendo notable la gran diferencia entre la carga transferida del tribocargador a la muestra y la que el polvo tiene cuando entra en la jaula de Faraday (Q_{sedim}), aproximadamente 40000 nC frente a 400 nC. En todos los materiales se tiene que $Q_{sedim} < Q_{disp}$. También es evidente que la relación entre Q_{sedim} y m_{sedim} se torna sub-lineal, a diferencia de la dependencia observada en el tribocargador, próxima a la linealidad. Ambos aspectos se reproducen en la mayoría de ensayos independientemente del material, lo que indica que existe una descarga parcial a medida que cae o bien ésta ocurre cuando sedimenta en la celda. De los datos de carga en la jaula de Faraday se pueden calcular la carga media por partícula, $q_{sedim} = Q_{sedim}m_p/m_{sedim}$.

En la Figura 4.11 comparamos los valores de carga media por partícula según lo medido en el tribocargador de acero y lo registrado en la jaula de Faraday para diversos materiales. Las líneas incluidas en el gráfico ayudan a identificar que la mayoría de datos experimentales presenta una carga por partícula en la jaula de 10 a 100 veces menor que la carga en dispersión.

En relación a la dependencia sub-lineal observada, ésta nos dice que la capa de polvo sedimentado no se encuentra uniformemente cargada. La pendiente entre Q y m se conoce como carga específica o qmr (charge to mass

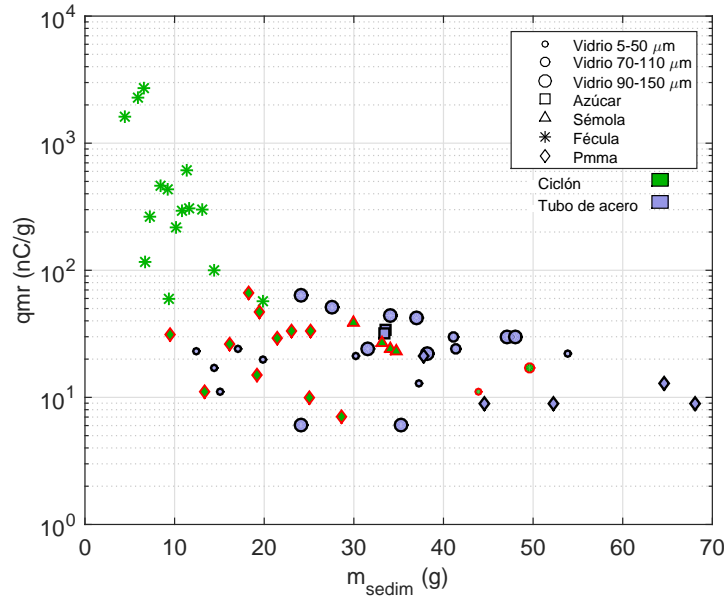


Figura 4.12: qmr de materiales sedimentados, medidos en la jaula de Faraday tras carga por contacto en tribocargador de nylon y acero.

ratio).

$$qmr = \frac{dQ}{dm} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dm}{dt}} \quad (4.3)$$

Si mantenemos uniforme el flujo másico de partículas hacia el tribocargador la transferencia de carga con éste también lo es, y el valor de qmr se mantiene constante (Fig. 4.7). En la jaula de Faraday el flujo de partículas que sedimenta cae de manera continua desde el tribocargador, y sin embargo qmr va disminuyendo, lo que significa que cada porción de muestra que llega añade menos carga que la anterior.

Cuando calculamos el valor de qmr en los experimentos, nosotros tomamos un valor medio dado por el cociente entre el valor final de Q_{sedim} y la masa total sedimentada. Los qmr medios resultantes se recogen en la Figura 4.12 para todos los experimentos disponibles: usando el ciclón y en el tubo de acero, dispersos en aire y N_2 , y almacenados a distintas humedades relativas. Las barras de error en la masa sedimentada (sensibilidad en la balanza, 0,001 gr) y en la carga específica (relación señal-ruido, 1:0,0035) son despreciables frente a las escalas de la figura. Aunque existe una alta dispersión en los datos se aprecia que para un material dado la carga específica tiende a disminuir a medida que la masa recogida crece, en concordancia con la dependencia sub-lineal observada entre Q_{sedim} y m_{sedim} . Los autores en la referencia [78] han registrado este descenso de qmr con la masa agregada, aunque en muestras de hasta 1 gr solamente. Siguiendo con la figura 4.12, resultados obtenidos

con uno u otro tribocargador siguen la misma tendencia, apuntando a que el mecanismo que limita la carga en materiales sedimentados es el mismo, a pesar de que no se pueda medir Q_{disp} en el ciclón de nylon.

Para explicar la gran diferencia entre niveles de carga en las partículas en dispersión y en la celda de recolección, una respuesta es que la carga se pierde durante la sedimentación del material. Recordemos que la carga superficial en una partícula viene limitada por el campo eléctrico en su superficie, pues éste atrae iones del gas circundante que neutralizan parcialmente la carga. Durante la agregación del medio granular en la celda ocurre un incremento en la concentración espacial de carga, generando campos eléctricos locales más intensos que aumenten la población de iones en el gas alrededor. Es razonable pensar que la carga en el material tiene cierta movilidad, lo que ayudaría a una redistribución parcial de carga en el medio mientras el polvo sedimenta. Por tanto hay 3 puntos importantes a tener en cuenta:

- Acumulación de carga en la celda durante la sedimentación.
- Disipación de carga superficial por el efecto neutralizador de la población de iones en el gas.
- Redistribución de carga en el seno del material. Es equivalente a considerar que el material tiene una conductividad eléctrica efectiva.

Partiendo de estas consideraciones presentaremos un modelo simple que, a pesar de no ser realista geoméricamente, subraye algunos rasgos significativos.

4.3.3. Modelo electrostático simple para descarga de materiales durante la sedimentación

Aunque la geometría en la celda es cilíndrica, para estos cálculos se considera la agregación de partículas esféricas y monodispersas en tamaño para formar un sólido granular de geometría esférica a su vez. El diámetro de las partículas es d_p , con una carga eléctrica q , y densidad ρ_p . La carga específica de la partícula será q/m , que denominaremos k por simplicidad. Asumimos que las partículas retienen su carga inicial durante el proceso de sedimentación y agregación que forma un aglomerado esférico con volumen V y fracción sólida ϕ . El aglomerado tendrá una carga total $k\rho_s\phi V$, y una densidad de carga volumétrica:

$$\rho_e^o = k\phi\rho_p \quad (4.4)$$

Si el radio de la esfera es R , la componente radial del campo eléctrico a una distancia r de su centro tiene la forma:

$$E_{rad} = \begin{cases} \frac{1}{3} \frac{\rho_e^o}{\epsilon_0} \frac{R^3}{r^2} & r > R \\ \frac{1}{3} \frac{\rho_e^o}{\epsilon} r & r < R \end{cases}$$

donde ε es la permitividad eléctrica de la esfera, que depende de la permitividad eléctrica de la partícula y de la fracción sólida de la esfera. Como la permitividad eléctrica de un material es siempre mayor que la del vacío, el campo eléctrico alcanza su valor máximo en la cara externa de la superficie de la esfera ($r = R$). Este valor máximo aumenta linealmente al crecer el radio de la esfera. Esto significa que existe un radio R_o en el que el campo eléctrico en la superficie externa es lo suficientemente grande para comenzar la descarga corona. Tomando el campo crítico en la descarga corona plana $E_r = 3 \times 10^6 \text{ V/m}$, R_o viene dado por:

$$R_o = \frac{3\varepsilon_o E_r}{\rho_e^o} \quad (4.5)$$

Si la esfera crece por encima de R_o , las nuevas partículas que se depositan en su superficie han de perder parte de la carga. Asumiendo que la carga remanente es aquella que hace que el campo eléctrico en la superficie sea E_r y que no hay cargas superficiales en la esfera, se puede mostrar que la carga total Q en la esfera es:

$$Q = \begin{cases} \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_e^o & R < R_o \\ \frac{4\pi}{3} R_o R^2 \rho_e^o & R > R_o \end{cases}$$

Por otro lado, su masa se puede escribir como

$$M = \rho_p \phi \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (4.6)$$

Para calcular el valor de Q en una esfera formada por la deposición de partículas de Pmma, sustituimos $\rho_p = 1,18 \text{ g/cm}^3$, $\phi = 0,6$, $d_p = 200 \text{ }\mu\text{m}$ y $q = 4,4 \text{ pC}$, donde este valor de carga es uno de los obtenidos para Pmma en dispersión durante las medidas con tribocargador de acero. El resultado se presenta en la figura 4.13, y reproduce la dependencia sub-lineal entre la masa del agregado y la carga total observada en las medidas en la jaula de Faraday. Por tanto, la consideración durante los cálculos de este apartado de que existe un campo eléctrico máximo que promueve la descarga parcial de las partículas al aire durante la sedimentación y agregación consigue reproducir un hecho observado experimentalmente. Como detalle, el valor de R_o obtenido son $124 \text{ }\mu\text{m}$; quiere decir que un aglomerado formado por solamente dos partículas de Pmma cargadas con $4,4 \text{ pC}$ ya crean un campo eléctrico en su superficie cuya componente radial es mayor que el campo crítico E_r .

4.3.4. Modelo para la descarga de una monocapa infinita de polvo

En este modelo la geometría del material sedimentado es la de una capa de extensión infinita en el plano xy , y altura variable que crece en dirección

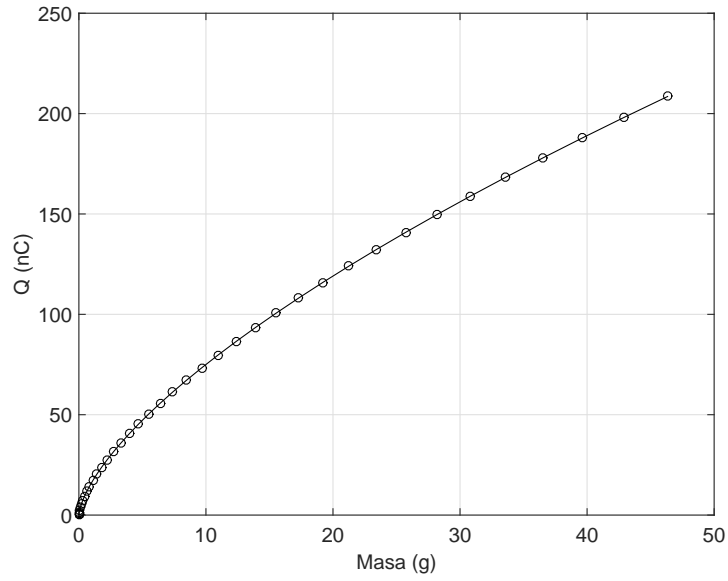


Figura 4.13: Evolución de la carga total Q en una esfera formada por partículas de Pmma ($d_p = 100 \mu\text{m}$) con una carga inicial de $4,4 \text{ pC}$ por partícula.

z a medida que se deposita nuevo material. Seguiremos considerando que es la descarga corona el mecanismo que libera carga desde las partículas una vez alcanzado el campo crítico de descarga corona plana $E_r = 3 \times 10^6 \text{ V/m}$. La capa de material descansa sobre una placa conductora para simular el

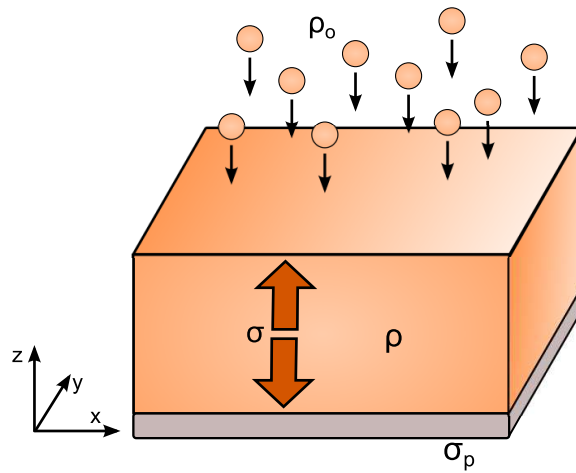


Figura 4.14: Modelo de monocapa de polvo cargado. Las partículas caen con una carga inicial ρ_o sobre una placa metálica con carga superficial inicial $\sigma_p = 0 \text{ C/m}^2$. La capa aumenta su altura con el tiempo, y tiene una conductividad eléctrica efectiva constante σ , y una densidad de carga volumétrica ρ .

filtro poroso de la celda cilíndrica de la jaula de Faraday. Llamamos F_m (kg/sm^2) al flujo másico por unidad de área de las partículas que caen sobre la superficie de la capa desde el tribocargador. Sea ρ_m (kg/m^3) la densidad de la capa, su altura H en función del tiempo queda

$$H = \frac{F_m}{\rho_m} t \quad (4.7)$$

hasta llegar al tiempo final $t = t_f$, momento en que para la adición de partículas nuevas y la capa de polvo alcanza su altura final H_f . Estudiar los detalles de la descarga corona desde el nivel de partícula resulta complicado, por lo que simplificaremos los cálculos suponiendo que la capa de material tiene una conductividad eléctrica efectiva σ . Representa la capacidad que tienen las cargas eléctricas en el seno de la capa de polvo para desplazarse una vez que comienza la descarga corona. Aunque de manera rigurosa el valor de σ es distinto de 0 sólo cuando hay descarga, en este análisis asumiremos que tiene un valor constante independiente del tiempo. La evolución de la densidad de carga $\rho(z, t)$ (C/m^3), el desplazamiento eléctrico $D(\vec{z}, t)$ dentro de la capa y la densidad de carga superficial en la placa conductora $\sigma_p(t)$ (C/m^2) vienen dadas por las soluciones de las ecuaciones:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho + \sigma_p \delta(z) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = \rho_o \delta(t - z \frac{\rho_m}{F_m}) \quad (4.9)$$

$$\frac{d\sigma_p}{dt} = -j_z(0, t) = -\frac{\sigma}{\varepsilon} D_z(0, t) \quad (4.10)$$

donde $\delta(t - z\rho_m/F_m)$ es la función delta de Dirac y ρ_o representa la carga por unidad de volumen de la capa infinitesimal de partículas que se deposita sobre la capa ya sedimentada. Por la geometría plana del problema, los términos diferenciales son $\nabla = \vec{u}_z \partial/(\partial z)$, el desplazamiento eléctrico es $\vec{D} = D_z \vec{u}_z$ y la densidad de corriente es $\vec{j} = (\sigma D_z/\varepsilon) \vec{u}_z$. A medida que el polvo se descarga, la densidad de carga en volumen $\rho(z, t)$ decrece desde el valor inicial ρ_o : parte de la carga se pierde al aire mediante descarga corona y parte migra hacia el filtro metálico. Como condiciones iniciales tomamos una altura de polvo igual a cero ($z(t=0) = 0$) y que la placa que representa al filtro está descargada ($\sigma_p(0, 0) = 0$). Las soluciones de las ecuaciones 4.8-4.10 son:

$$\rho(z, t) = \rho_o \exp \left[-\frac{\sigma}{\varepsilon} \left(t - \frac{\rho_m}{F_m} z \right) \right] \Theta \left(t - \frac{\rho_m}{F_m} z \right) \quad (4.11)$$

$$t \leq t_o$$

$$D_z(z, t) = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left\{ \exp \left[-\frac{\sigma}{\varepsilon} \left(t - \frac{\rho_m}{F_m} z \right) \right] - \exp \left(-\frac{\sigma}{2\varepsilon} t \right) \right\} \quad (4.12)$$

$$\sigma_p(t) = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left[1 + \exp \left(-\frac{\sigma}{\varepsilon} t \right) - 2 \exp \left(-\frac{\sigma}{2\varepsilon} t \right) \right]$$

$$t > t_o$$

$$D_z(z, t) = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left\{ \exp \left[-\frac{\sigma}{\varepsilon} \left(t - \frac{\rho_m}{F_m} z \right) \right] - \exp \left[-\frac{\sigma}{\varepsilon} (t - t_o) \right] \right. \\ \left. + \exp \left[-\frac{\sigma}{2\varepsilon} (t - t_o) \right] - \exp \left(-\frac{\sigma}{2\varepsilon} t \right) \right\} \quad (4.13)$$

$$\sigma_p = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left\{ 2 \exp \left[-\frac{\sigma}{2\varepsilon} (t - t_o) \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\sigma}{2\varepsilon} t_o \right) \right] \right. \\ \left. + \exp \left[-\frac{\sigma}{\varepsilon} (t - t_o) \right] \left[\exp \left(-\frac{\sigma}{\varepsilon} t_o \right) - 1 \right] \right\}$$

Se distinguen dos etapas: la de crecimiento de la capa cargada y la etapa

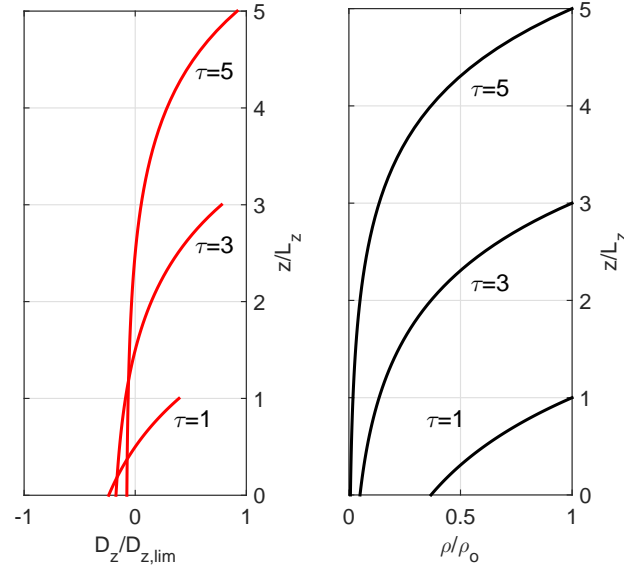


Figura 4.15: Perfiles de la evolución del desplazamiento eléctrico D_z (izqda.) en la columna de Pmma cargado y de la densidad de carga volumétrica (dcha.) en función del tiempo de inicio desde la deposición de las primeras partículas y de la profundidad de capa cargada. Ambas magnitudes están en manera adimensional; el tiempo en unidades de $[\tau] = \varepsilon/\sigma$, y la altura z en unidades de longitud L_z , depositada durante un tiempo $\tau = 1$.

en que dejan de caer partículas nuevas sobre el sedimento. El tránsito entre ambas ocurre para un tiempo t_o . Durante la etapa de crecimiento, si $t \gg \varepsilon/\sigma$ el vector desplazamiento eléctrico en la superficie superior del polvo tiende al valor límite:

$$D_z(H, t) \rightarrow \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} = D_{z,lim} \quad (4.14)$$

La figura 4.15 representa los perfiles del desplazamiento y la carga volumétrica dentro de la capa de polvo, para varios tiempos de deposición. Estos son los perfiles durante la etapa de crecimiento ($t < t_o$). A mayor tiempo de deposición de polvo τ la altura de la capa z/L_z crece. Para construir la figura se usaron las ecuaciones 4.11, 4.12 y datos experimentales de un ensayo de dispersión de Pmma en aire con tubo de acero. Para la carga volumétrica inicial de las partículas que llegan a la jaula hemos tomado $\rho_o = \rho_p \cdot qmr$, con $\rho_p = 1,18 \text{ g/cm}^3$ y 92 nC/g la carga específica. Hemos descrito previamente cómo la carga específica en la jaula de Faraday decrece a medida que avanza el experimento (Fig. 4.10); ya que el modelo de capa cargada incluye la descarga parcial de las partículas que sedimentan y se agregan como causa de este fenómeno, parece lógico derivar el valor de qmr de los instantes iniciales del experimento, cuando la celda de recogida se encuentra vacía y caen las primeras partículas desde el tribocargador. En concreto, $qmr = 92 \text{ nC/g}$ es el valor de la carga específica medido en el primer segundo del experimento. Suponemos que se mantiene constante durante todo el proceso. El flujo de alimentación a la jaula, $F_m = \dot{m}/A = 0,0794 \text{ kg/m}^2\text{s}$ es el valor medio medido durante todo el experimento (con $\dot{m} \sim 0,11 \text{ g/s}$). La densidad media en el polvo $\rho_m = \phi \cdot \rho_p$, con una fracción sólida típica de $\phi = 0,6$ para medios granulares agregados. La conductividad media de una capa de bolas de Pmma fue medida en gas seco como $\sigma = 1 \cdot 10^{-13} \text{ S/m}$, según se describe en la sección de medidas de conductividad eléctrica, Capítulo 5. La constante dieléctrica $k = \varepsilon/\varepsilon_o$ del Pmma sólido oscila entre 2,8 y 4. Para un polvo con fracción sólida $\phi = 0,6$ del mismo material, según la expresión de Bruggeman [127] los valores límite correspondientes son $k = 1,94$ y $k = 2,50$, así que nos quedamos con una constante dieléctrica media de $k = 2,22$.

Volviendo a la figura 4.15, según aumenta el grosor las fracciones más profundas de la capa se descargan mientras las superiores mantienen carga eléctrica. La profundidad de estas porciones con carga remanente es función de la conductividad efectiva del polvo y del flujo másico de partículas, aunque es una dependencia débil porque la forma de los perfiles no cambia apreciablemente incluso si σ o F_m varían en un orden de magnitud. Por su parte el desplazamiento eléctrico (proporcional al campo eléctrico) es distinto a cero en las regiones del polvo con carga remanente y por encima de la superficie superior. Una distribución de cargas similar ha sido descrita previamente en el llenado de silos [128].

El campo eléctrico por encima de la superficie superior del polvo viene dado por $E_z = D_z(H, t)/\varepsilon_o$. Asumiendo que el campo eléctrico máximo es

el campo crítico para descarga corona $E_r = 3 \cdot 10^6$ V/m en aire, tenemos:

$$E_r = \rho_o \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} \frac{1}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \quad (4.15)$$

Dejando ρ_o como incógnita y sustituyendo el resto de variables se obtiene que una carga específica de 36 nC/g en las partículas que caen a la jaula es suficiente para alcanzar el campo eléctrico de rotura en la superficie del polvo. El valor experimental de 92 nC/g es mayor; por tanto, de acuerdo al modelo en nuestros experimentos se alcanza la descarga al aire en la superficie del polvo, de ahí la relación sublineal entre Q_{sedim} y m_{sedim} .

También podemos calcular la carga por unidad de área en la capa cargada, según:

$$\frac{Q}{A} = \int_0^{H(t)} dz \rho(z, t) \implies \quad (4.16)$$

$$\frac{Q}{A} = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma}{\varepsilon} t\right) \right] \quad ; \quad t \leq t_o \quad (4.17)$$

$$\frac{Q}{A} = \rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \exp\left[-\frac{\sigma}{\varepsilon}(t - t_o)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma}{\varepsilon} t_o\right) \right] \quad ; \quad t \geq t_o \quad (4.18)$$

y sumándole el término de densidad de carga en la placa metálica obtenemos la carga total por unidad de área en la jaula de Faraday. Si están cayendo partículas nuevas sobre la capa:

$$\frac{Q}{A} + \sigma_p = 2\rho_o \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{F_m}{\rho_m} \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma}{2\varepsilon} t\right) \right] \quad (4.19)$$

y una vez que la capa deja de crecer porque no hay más aporte de partículas, la carga total se disipa según

$$\frac{Q}{A} + \sigma_p = \left(\frac{Q}{A} + \sigma_p \right)_{t_o} \exp\left[-\frac{\sigma}{2\varepsilon}(t - t_o)\right] \quad (4.20)$$

$(Q/A + \sigma_p)_{t_o}$ sale de sustituir t_o en la ecuación 4.19. La evolución temporal de la carga total en la jaula está en la figura 4.16, generada con los mismos datos experimentales que en la figura 4.15, aunque incluimos la evolución para dos conductividades efectivas diferentes, según se midieron con aire húmedo y N_2 seco (Cap. 5). Tanto la carga total como el tiempo están representados en forma adimensional. Se representan las contribuciones del polvo y de la placa porosa a la carga total. En las etapas iniciales de ambas gráficas la capa crece y también la carga total, con una relación sublineal. En la predicción con mayor conductividad efectiva aparece una zona de carga constante o “plateau” en que la capa sigue creciendo en altura pero la carga aportada por las partículas nuevas se pierde por descarga al aire, sin variar el total acumulado en la jaula de Faraday. Cuando se para el experimento

en el tiempo t_o la carga total comienza a decaer a un ritmo que depende de la conductividad media en el polvo. La gráfica con menor conductividad ($1 \cdot 10^{-13}$ S/m) también presentaría este “plateau” si t_o se hace lo suficientemente grande, ya que la migración de carga eléctrica en el seno de la capa es más lento. En los resultados experimentales nunca se llegó a observar la zona de carga constante, solamente la etapa sublineal (Figura 4.10).

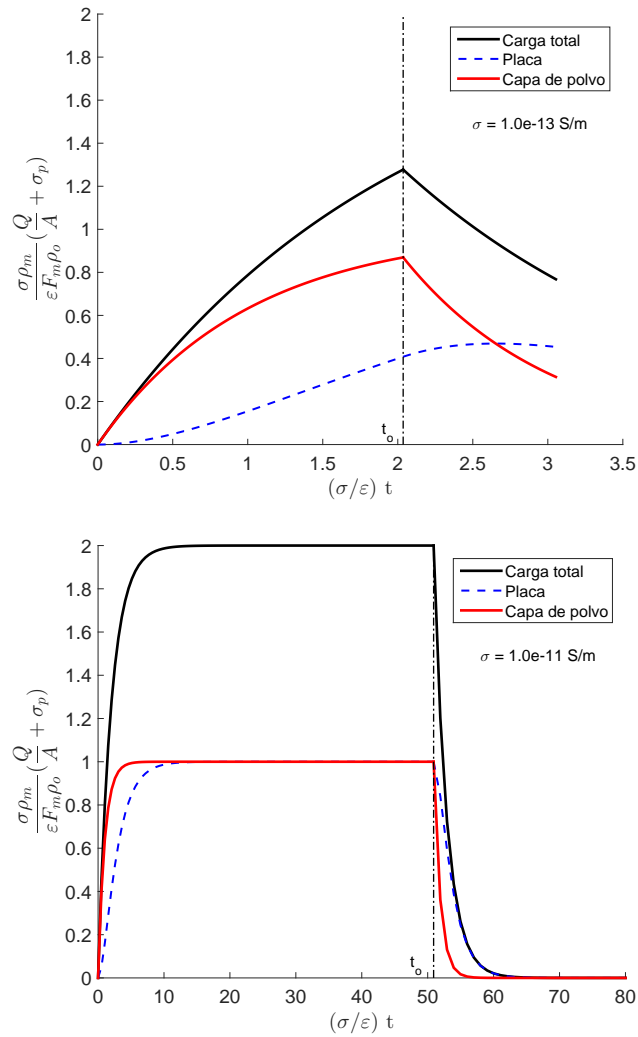


Figura 4.16: Evolución de la carga dentro de la jaula de Faraday según el modelo de capa cargada para partículas de Pmma. $qmr = 92$ nC/g, $\rho_p = 1,18$ g/cm³, $F_m = 0,0794$ kg/m²s, $\phi = 0,6$, $k = 2,22$. Arriba, $\sigma = 1 \cdot 10^{-13}$ S/m. Abajo, $\sigma = 1 \cdot 10^{-11}$ S/m,

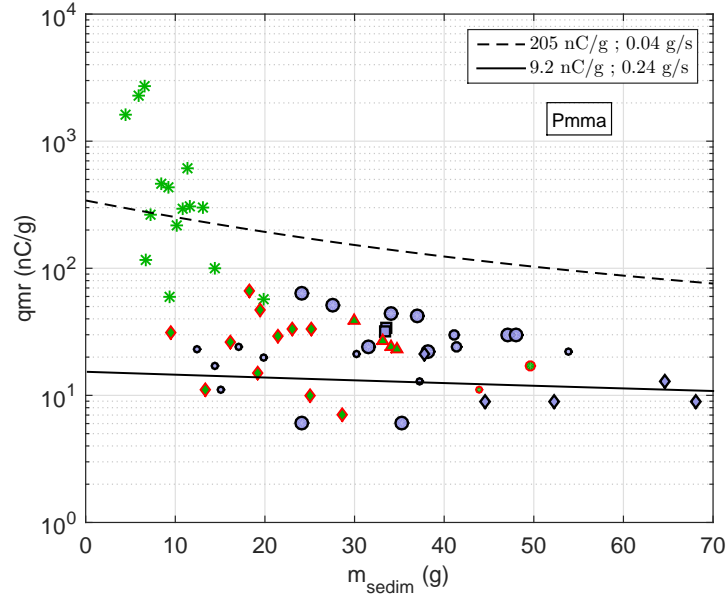


Figura 4.17: Evolución de la carga específica (Ec. 4.19) dentro de la jaula de Faraday según el modelo de capa cargada para partículas de Pmma. $\rho_p = 1,18 \text{ g/cm}^3$, $\phi = 0,6$, $\sigma = 1 \cdot 10^{-13} \text{ S/m}$, $k = 2,22$.

4.3.5. Comparación entre modelo de capa cargada y resultados experimentales

Con la ecuación 4.19 se puede derivar también la carga específica qmr de un material en la jaula de Faraday en función de la masa, a la manera en que se presentaron los experimentos en la figura 4.12. Por un lado, la masa recogida en la jaula es proporcional al tiempo transcurrido, relacionados ambos por el flujo másico de partículas \dot{m} . Por el otro, al multiplicar la carga por unidad de área ($Q/A + \sigma_p$) por la sección de la celda de recogida tenemos la carga total Q , y finalmente la carga específica si dividimos por la masa recogida. En la figura 4.17 se comparan la carga específica experimental de los distintos materiales y el resultado de la ecuación 4.19 para bolas de Pmma. Los valores de conductividad eléctrica del polvo, densidad y constante dieléctrica son $1 \cdot 10^{-13} \text{ S/m}$, $(0,6 \cdot 1180) \text{ kg/m}^3$ y $2,22$, respectivamente. Para la carga volumétrica de las partículas, se tomaron los valores máximo y mínimo de entre todas las series experimentales con Pmma en ciclón y tubo de acero y sus correspondientes flujos másicos medios durante la medida. Buen número de puntos experimentales del Pmma se encuentran situados entre las dos líneas derivadas del modelo de capa.

En la figura 4.18 tenemos la comparación con el modelo de capa cargada aplicado a las bolas de vidrio $5\text{-}50 \mu\text{m}$. Las propiedades del polvo usadas están

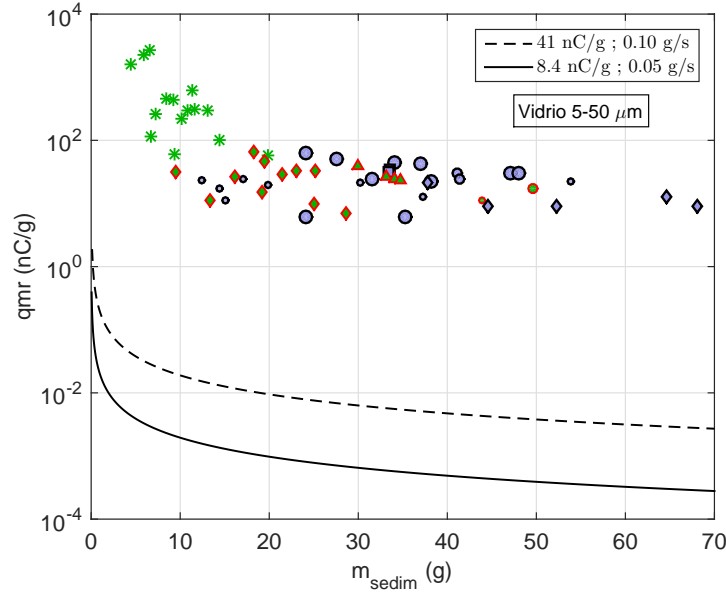


Figura 4.18: Evolución de la carga específica (Ec. 4.19) dentro de la jaula de Faraday según el modelo de capa cargada para partículas de vidrio 5-50 μm . $\rho_p = 2,50 \text{ g/cm}^3$, $\phi = 0,6$, $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$, $k = 2,36$.

incluidas a pie de figura, en donde la conductividad efectiva σ en N_2 seco está tomada del capítulo 5. La diferencia con los experimentos de dos órdenes de magnitud aproximadamente; el modelo predice una pérdida de carga más rápida que en los resultados, lo que lleva a una carga remanente en la masa de polvo sedimentado más pequeña que las medidas experimentalmente.

Hagamos notar que el único mecanismo de liberación de carga considerado durante el planteamiento de las ecuaciones ha sido el de descarga al aire, sin imponer límite alguno en la cantidad de carga por unidad de tiempo que se puede liberar. Es oportuno cuestionarse la validez de esta asunción, pues a pesar de que los campos eléctricos cercanos a la superficie sean capaces de ionizar el aire circundante y relajar la carga eléctrica, el valor máximo de carga por unidad de tiempo que se pueda relajar estará limitado por la naturaleza del mecanismo de descarga. Hay un acuerdo entre los autores respecto al mecanismo dominante, la descarga corona, pues en los polvos cargados se cumplen condiciones necesarias para este mecanismo como que el campo eléctrico sea fuertemente no uniforme y que al menos uno de los electrodos sea de pequeño tamaño en comparación con la separación entre electrodos. En polvos cargados el electrodo a alto potencial son las partículas con carga superficial, que crean un campo eléctrico intenso y actúan como electrodo de pequeño tamaño. En su libro sobre descarga en gases, Raizer [129] afirma que a pesar de que una descarga corona es capaz de producir una gran corriente

desde el electrodo generador, llega a verse limitada por la *carga espacial*. Esta es la carga eléctrica que está distribuida por el espacio cercano a la zona de generación, y que por tener misma polaridad que los portadores nuevos producidos, repelen a éstos hacia el electrodo generador o de alto potencial.

4.4. Resumen

En el presente capítulo hemos presentado las técnicas usadas para la generación y medida de carga por contacto de masas de partículas suficientemente grandes para formar una estructura definida. Hemos comprobado que la carga adquirida por las partículas dependen del tamaño de éstas principalmente, en detrimento de otros factores como humedad de almacenamiento, humedad del gas o composición de la partícula. Sin embargo la carga remanente en el material sedimentado se ha mostrado fuertemente independiente de los tribocargadores usados, los valores de humedad relativa, el tipo de material y el tamaño medio de partícula. Sí que existe dependencia entre la carga final en el polvo y la variable “masa sedimentada”.

Se ha medido una pérdida de carga de las partículas sedimentadas respecto a su estado en dispersión y, aunque no podemos descartar que dicha pérdida pueda ocurrir también durante la caída de las partículas hacia la celda de sedimentación, la consideración de que existe un campo eléctrico crítico de rotura E_r que provoca descarga eléctrica al aire permite reproducir la relación sub-lineal medida entre carga total y masa, primero en un modelo electrostático simple de simetría esférica y después en un modelo de capa cargada de geometría plana. Aunque el modelo de capa simplifica la geometría real de la celda en la que sedimenta el polvo y obvia las propiedades eléctricas del gas, consigue reproducir la relación decreciente entre la carga específica qmr y la masa sedimentada del conjunto de datos experimentales.

Capítulo 5

Conductividad en sólidos granulares

5.1. Introducción

En triboelectricidad en medios granulares, la conductividad eléctrica del medio es esencial para entender la relajación de carga; de ello depende la vida media de la carga en la superficie de las partículas. Si las partículas no tienen un carácter aislante marcado y existe un camino a tierra, la conducción eléctrica disipa la carga de manera rápida y ésta no se acumulará. La relajación de carga en un medio granular ocurre de manera exponencial, $\exp(-t/\tau)$, donde t es el tiempo, $\tau = k\varepsilon_o\gamma$ el tiempo de relajación, k la constante dieléctrica y γ la resistividad en S^{-1}m . Para [102] la forma exponencial es más apropiada si $\gamma \leq 10^{13} \text{ S}^{-1}\text{m}$, o, lo que es lo mismo, si la conductividad $\sigma = 1/\gamma \geq 10^{-13} \text{ S/m}$. Al ser un medio poroso, la fase gaseosa también contribuye a la conductividad total del medio granular, en mayor proporción a medida que la resistencia eléctrica de las partículas crece [130]. También es de esperar que la presión del gas (P_g) o el grosor de la capa de polvo (h) influyan en la conductividad total [131].

La capacidad de un medio granular para acumular o disipar la carga generada es también importante desde un punto de vista de seguridad, pues materiales que retengan la carga durante más tiempo aumentan el llamado peligro de descarga electrostática, pudiendo causar degradación, combustión o explosión de materiales e instalaciones según el caso. Por su trascendencia en la seguridad de equipos y personal, existen guías y protocolos de almacenamiento y procesos para materiales y situaciones susceptibles de generar descarga electrostática, como el llenado de los tanques de combustible en aviación o el transporte neumático de sólidos granulares en tuberías. Estas guías resultan principalmente de una amplia experiencia en los procesos en cuestión más que de una comprensión rigurosa de los mecanismos físicos implicados. En la tabla 5.1 se presenta la probabilidad de descarga eléctrica

Conductividad	Tiempo de relajación	Carga específica	Nivel de peligrosidad de descarga electrostática
σ (S/m)	τ (s)	q/m (nC/g)	
$\geq \sim 10^{-7}$	$< 10^{-4}$	10^{-3}	bajo
$\sim 10^{-7} - 10^{-13}$	$10^{-3} - 10^2$	$10^{-3} - 10^{-1}$	moderado (según circunstancias)
$\leq \sim 10^{-13}$	$> 10^2$	$> 10^{-1}$	alto

Tabla 5.1: Clasificación de peligro electrostático causado por triboelectricidad en medios granulares, en función de su conductividad. Adaptado de [102], original de [132].

ca según la conductividad del medio. Los límites entre un grupo y otro son imprecisos y dependen del sistema para el que se midan. Para equipos de precipitación electrostática, [131] y [133] ofrecen valores de $\sigma = 10^{-8}$ y $\sigma = 10^{-9}$ S/m como límites superiores para que ocurra rotura dieléctrica a través de la capa de polvo. Son el equivalente al límite superior en el grupo “moderado” de la tabla.

La superficie de cualquier material expuesto al aire tiene impurezas y está sucia en el sentido físico (adsorción de N_2 , O_2 , de humedad, o porciones de otros compuestos adheridos por contacto), mucho más sucia que el interior. De aquí se infiere que la conductividad eléctrica superficial ha de ser predominante sobre la conductividad volumétrica de la partícula. Esta idea se ve apoyada por observaciones como que la humedad de la fase gaseosa influye notablemente en la conductividad total del polvo con independencia de su composición y tamaño medio de partícula [134]; la capa de agua adsorbida crece al aumentar la humedad relativa del gas, con lo que decrece la resistencia eléctrica superficial. Por ejemplo, Sharma [135] mide un descenso desde $3 \cdot 10^{13}$ a 10^{10} $S^{-1}m$ al pasar de un aire con 25 % a uno con 70 % HR en una muestra de polvo acrílico. Otra observación viene de medidas como las de Pieloth [133] para SiO_2 (entre 300 – 3000 μm de diámetro medio). Tienen muestras en aire con distintas humedades relativas, y se miden sus conductividades en función de la temperatura T . Las funciones de conductividad $\sigma(T)$ para cada muestra son diferentes hasta que, a partir de una $T \sim 180^\circ C$ se igualan unas a otras; el efecto de la humedad en $\sigma(T)$ desaparece porque la temperatura es lo suficientemente grande para provocar la desorción de moléculas de H_2O de la superficie, y pasa a ser la conductividad volumétrica quien domina.

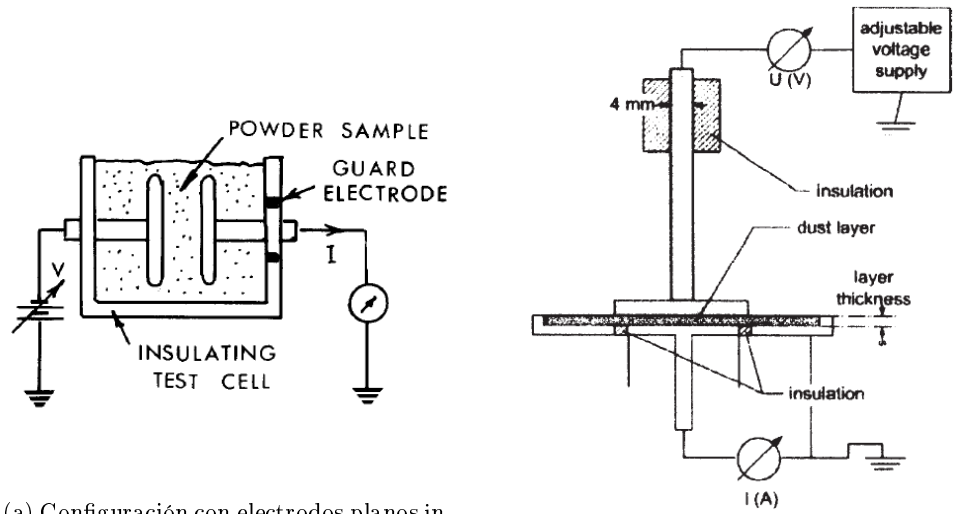
Un aspecto fundamental en la caracterización de la conductividad de un medio granular es que los resultados dependen fuertemente de la técnica usada, es aconsejable que el montaje de medida reproduzca en lo posible la configuración del sistema para el que se desea caracterizar la muestra [131]. Los métodos más frecuentes consisten en medir la curva de disipación de carga o, aunque los sólidos granulares no sean medios óhmicos, la curva intensidad-voltaje (I-V).

En el primer caso se registra la carga en el polvo en función del tiempo, y la resistividad γ ($S^{-1}m$) se deduce del tiempo característico $\tau = \epsilon_0 k \gamma$, donde τ es el tiempo que transcurre para que la carga en la capa de polvo decrezca en un factor $1/e$ respecto al valor inicial [136]. Desde el punto de vista experimental es deseable que el tiempo que pasa entre el momento en que el polvo adquiere carga eléctrica y el momento en que ésta se comienza a medir sea mínimo. En nuestro caso esto presenta un obstáculo, pues aunque dispongamos de un dispositivo como la jaula de Faraday, que es adecuado para registrar la carga en función del tiempo, el método de carga de polvos por dispersión en tribocargador dura algunos minutos cuando la masa de material es del orden de gramos (Capítulo 4). Para cuando se depositen las últimas partículas en la jaula de Faraday una porción del material sedimentado ya ha comenzado a perder carga eléctrica.

Aunque se realizaron medidas de resistividad con el método del tiempo característico, la técnica usada principalmente para caracterizar nuestros materiales fue la de medir la relación I-V. Si el rango de voltajes es suficientemente amplio esta relación toma forma de curva, como se refirió con anterioridad, los sólidos granulares no tienen comportamiento óhmico. Aunque haya trabajos [137] en que se obtiene la curva imponiendo el valor de corriente eléctrica mientras se mide la caída de potencial a través del polvo, lo más común es controlar V y medir la intensidad de corriente en una muestra de polvo situada entre dos electrodos en una celda. La configuración de los electrodos y la celda es variable. En el caso de caracterización de conductividad para precipitadores electrostáticos (ESP) el electrodo de alto potencial es una punta que genera descarga corona al aire e inyección de electrones a la superficie superior del polvo, intentando simular el proceso de carga en los equipos ESP [131, 133] (Fig.5.1c). Generalmente la forma de los electrodos es plana, que asegura un buen contacto entre éste y las partículas del polvo.

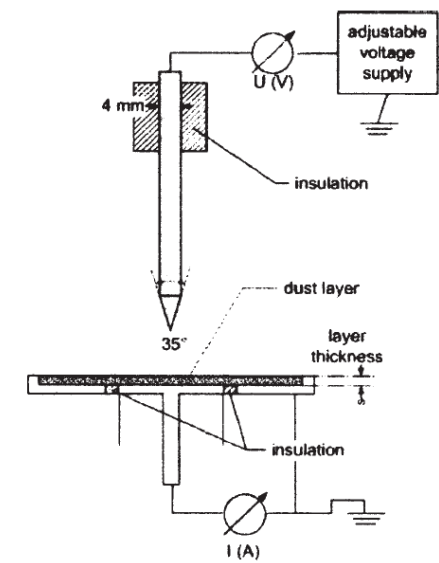
5.2. Montaje experimental

Se fabricaron dos celdas para caracterizar los materiales, ambas con configuración de electrodos planos (similar a Fig.5.1b) y construidas en material acrílico (Pmma). La primera celda que se fabricó y utilizó tiene sección rectangular y consta de dos partes principales: una base de 48×25 mm con una



(a) Configuración con electrodos planos inmersos en el material de ensayo. Adaptado de [138].

(b) Configuración de electrodos planos. Adaptado de [133].



(c) Con electrodo corona. Adaptado de [133].

Figura 5.1: Configuraciones de celdas de medida de conductividad/resistividad en polvos.

entrada de gas en su parte inferior (Fig.5.2) y una pieza con forma de paralelepípedo (llamémosla pistón) que encaja en la sección interior de la base con una holgura de ~ 1 mm en cada lado. Respecto a la base, a continuación

de la entrada de gas existe una placa metálica porosa conectada a una fuente de alto potencial continuo (Spellman RHR20). Sobre ésta descansa la masa de polvo de prueba, y encima de éste hay una segunda placa porosa unida al pistón y que comprime al material por el peso del conjunto. Esta placa actúa de electrodo de tierra, y a través de un circuito eléctrico protector (C.P. en la figura) se conecta a un picoamperímetro (Keithley 6485) que mide la intensidad de corriente que pasa por el material en función del voltaje aplicado.

La segunda celda de conductividad se construyó como una evolución de la primera, pues incluye unos electrodos de guarda que disminuyen el efecto pared. Éste ocurre cuando aparecen vías para la corriente eléctrica a través de las paredes de la celda [110]. Esta celda es de geometría cilíndrica y consta asimismo de una base con la entrada para el gas y el electrodo a alto potencial, y un pistón con el electrodo de medida. El diámetro interior de la base es de $\sim 49,5$ mm, y el del pistón -fabricado en nylon- 49 mm. En éste la placa porosa que hace de electrodo ocupa el centro de la sección del pistón y tiene un diámetro de sólo 27,7 mm; el resto está ocupado por una corona metálica a la que se conectan eléctricamente los electrodos de guarda, que son dos varillas roscadas y conectadas a tierra. La placa porosa y la corona metálica no deben hacer contacto eléctrico entre ellas para evitar deriva de corriente, con lo que se deja una separación de nylon entre ambas de 2 mm.

Junto a la fuente de alto potencial, la celda correspondiente y el picoamperímetro, el montaje se completa con una sonda de alto voltaje conectada a un multímetro digital (Amprobe 37XR-A o Fluke 175) que mide la diferencia de potencial aplicado entre electrodos.

En la figura 5.3 se representa el circuito equivalente del montaje experimental. De izquierda a derecha, las ramas del circuito representan la sonda con el multímetro, la fuente de alto potencial, la celda de medida con el material (con una resistencia eléctrica $R_{material}$), el circuito protector y el picoamperímetro.

Al encender la fuente, la diferencia de potencial ϵ_o hace que pase una corriente eléctrica I a través del material en la celda. El valor de potencial entre electrodos se mide con el multímetro digital. Sea R_v la impedancia de entrada del multímetro digital con la sonda, nuestros materiales cumplen que $R_{material} \geq 1 \text{ G}\Omega$, y para R_v el fabricante especifica un valor de $\sim 1 \text{ G}\Omega$. En tal caso se puede demostrar que, en el circuito equivalente, la condición para que la lectura en el multímetro sea realmente el valor de ϵ_o es que $R_{material}, R_v \gg R_{in}$. Aunque el fabricante de la fuente de potencial no ofrece el dato de R_{in} , sabemos que una de las reglas de diseño de estos equipos es precisamente que su resistencia interna sea baja.

Durante la medida podría ocurrir que se alcance un valor de ϵ_o suficientemente grande para el que el polvo sufra rotura dieléctrica, volviéndose conductor y dejando circular una intensidad de corriente tan alta que dañaría el picoamperímetro. Aunque antes de comenzar las medidas se comprobaba

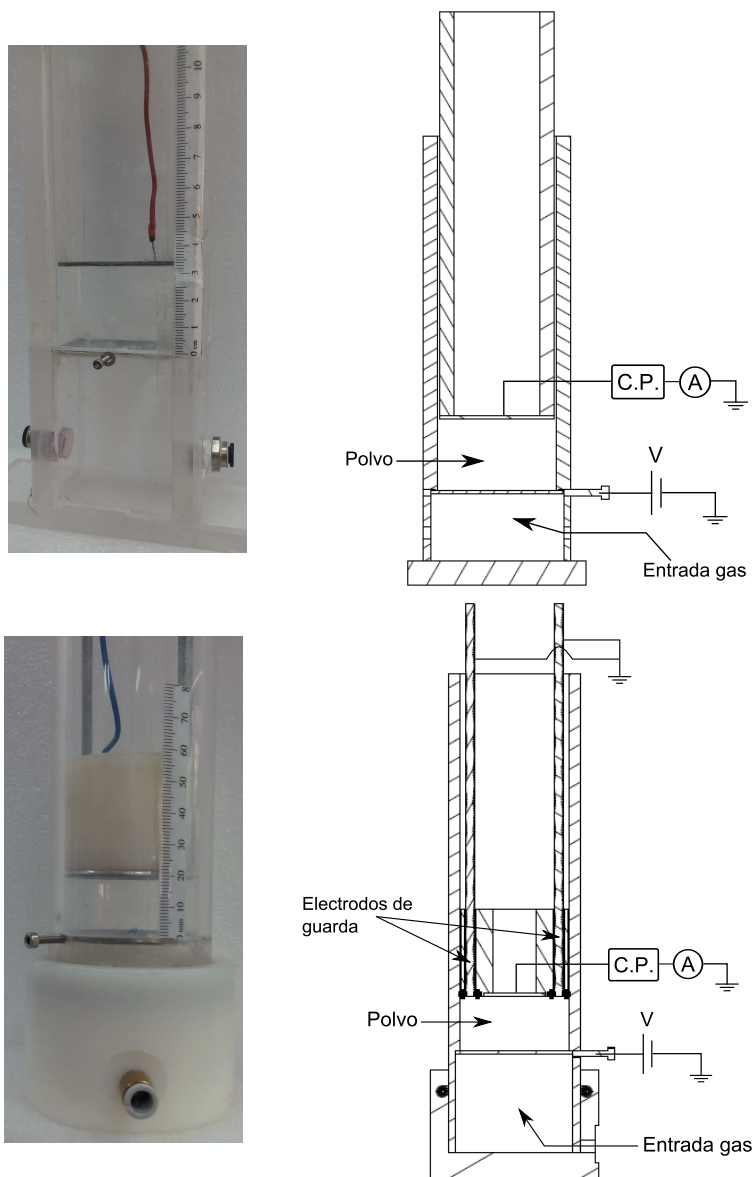


Figura 5.2: Fotografía y sección longitudinal de las celdas de medida de conductividad, de sección cuadrada (arriba) y de sección circular con electrodos de guarda (abajo).

que el material no sufría rotura en el rango de voltajes que se iba a usar, se decidió añadir el circuito protector para evitar riesgos. Aunque la presencia del circuito protector puede afectar a la medida en sí, una buena caracterización de éste minimiza el efecto sobre la corriente que se lee en el picoamperímetro, como describiremos a continuación.

El circuito consiste en dos diodos en paralelo con orientación contraria

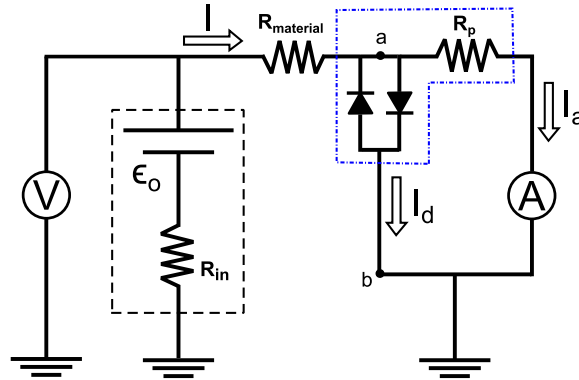


Figura 5.3: Circuito equivalente del montaje para medida de conductividad. Encerrada en línea discontinua, la fuente de alto potencial. En azul, el circuito protector.

y una resistencia R_p . Con independencia del sentido de circulación de I los diodos se encuentran cerrados siempre que la diferencia de potencial V_{ab} sea menor que el voltaje de apertura del diodo, en cuyo caso $I_d \simeq 0$, no circula intensidad por ese ramal y toda se deriva hacia el picoamperímetro, $I_a \simeq I$. Esto representa la condición ideal de medida. Por el contrario, si V_{ab} es mayor que el valor de apertura uno de los dos diodos abrirá y la corriente se deriva hacia su ramal ($I_d \simeq I$, $I_a \simeq 0$) por tener menor resistencia que el del picoamperímetro. La apertura de un diodo no ocurre de manera ideal, sino que abre de manera paulatina a medida que V_{ab} crece. Esto se evaluó experimentalmente, comprobando que los diodos usados tenían una relación exponencial entre el voltaje entre sus terminales y la intensidad de corriente que dejan pasar. Por ejemplo, uno de los modelos usados transmitía 110 y 980 nA para 0,22 y 0,3 V entre terminales, respectivamente (Fig. 5.4a), mientras que un segundo modelo de mayor precisión daba 0,1 y 1 nA para idénticos voltajes (Fig. 5.4b). Estas curvas de caracterización de los diodos ayudan a elegir el valor de resistencia R_p más adecuado según la escala a usar con el picoamperímetro. En la figura 5.4c está reflejado el caso en que se quiera utilizar la escala de 2 μ A. Representada como línea horizontal en la figura, estos 2000 nA son el máximo de intensidad I_a que debería pasar por el picoamperímetro durante la medida, para evitar un posible daño. La línea I_d es la curva de caracterización de los diodos de precisión, que aparece como línea recta por la escala logarítmica del eje vertical. Por último los puntos en negro representan la corriente que pasa por el picoamperímetro en función del voltaje V_{ab} , y que según el circuito equivalente es $I_a = (V_{ab} - V_{burden})/R_p$, donde V_{burden} es una característica del picoamperímetro y está especificado por el fabricante como 0,2 mV. Si se elige una resistencia de $R_p = 6$ M Ω la intensidad I_a nunca alcanzará el fondo de escala de 2000 nA y el equipo se encuentra protegido contra cortocircuitos, pero la fuga a través de los

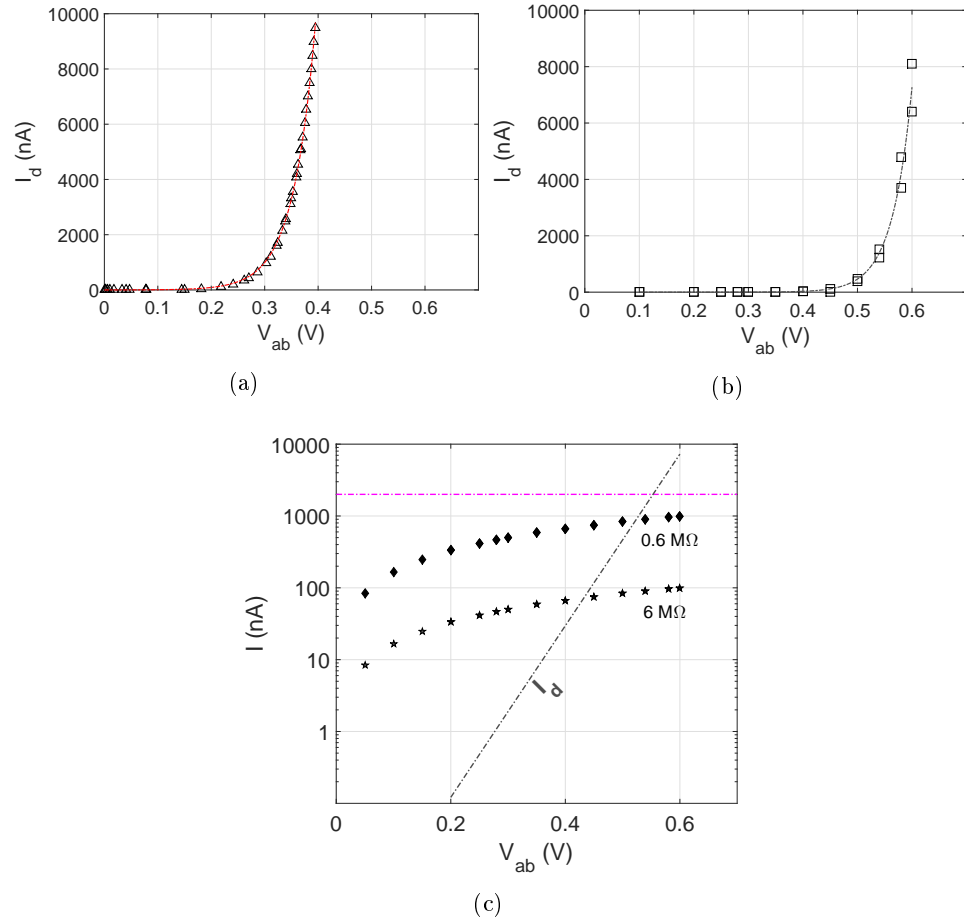


Figura 5.4: Curvas de apertura de dos modelos de diodos. b) es el diodo de precisión. c) Diagrama para la elección de R_p , si el fondo de escala del picoamperímetro son $2 \mu\text{mA}$ (línea horizontal). I_d es la corriente a través de los diodos de precisión (misma curva que en b)). Los puntos representan la corriente a través del picoamperímetro calculada según $I_a = (V_{ab} - V_{burden})/R_p$, para valores de R_p de $0,6$ y $6 \text{ M}\Omega$.

diodos, I_d , será mayor en proporción que si se coloca una resistencia de $0,6 \text{ M}\Omega$. Por ejemplo, cuando $V_{ab} = 0,35 \text{ V}$ la corriente en los diodos es $I_d = 7,5 \text{ nA}$, mientras I_a son $58,3$ y 583 nA para las resistencias de 6 y $0,6 \text{ M}\Omega$, respectivamente. Esto supone que cuando $R_p = 6 \text{ M}\Omega$ un $12,8\%$ de la corriente que pasa a través de la muestra de polvo se está derivando por el ramal de los diodos, y la lectura del picoamperímetro ofrece la corriente restante. Cuando $R_p = 0,6 \text{ M}\Omega$ la deriva baja al $1,28\%$, con lo que la medida del picoamperímetro es más exacta.

5.2.1. Materiales

Los materiales usados en estos experimentos, ya mencionados y descritos en los capítulos anteriores, son bolas de Pmma, bolas de vidrio de 5-50, 70-110 y 90-150 μm , Sipernat 320DS hidrofílico y Sipernat D10 hidrofóbico, todos almacenados en condiciones de 60 % HR.

Los gases utilizados en las pruebas fueron aire humidificado por burbujeo en agua y N_2 seco de botella. Sus humedades relativas se midieron con una sonda (Newport), oscilando entre 79-85 % y 10-14 % respectivamente, según el día de medida.

5.2.2. Procedimiento de medida

Antes de emplear una celda por primera vez se realizan curvas I - V con la celda vacía para comprobar la magnitud de la conducción eléctrica a través de las superficies de la celda y la debida a los iones libres en el gas entre electrodos. Se ajusta una separación entre electrodos similar a la de los experimentos, $h \sim 10$ mm, y se deja circular una corriente de gas - N_2 o aire húmedo- durante 45 min, con un flujo de entre 0,1-0,2 l/min, con el objetivo de estabilizar la humedad relativa en la celda. A continuación se ajusta un voltaje entre electrodos, se apunta la lectura del picoamperímetro y se impone un segundo voltaje mayor que el primero, para repetir el proceso hasta tener una sucesión de puntos con límites que oscilan entre 0 y 16 kV.

A la hora de caracterizar los materiales se vierte en la celda una masa suficiente para que la altura alcance entre 8-12 mm. A continuación se coloca el pistón sobre la superficie del material, presionando con su propio peso sobre las partículas, y se abre el flujo de gas durante 45 min. Éste pasa por los poros del electrodo inferior y atraviesa la muestra, saliendo a través del superior. El volumen total de gas que se inyecta es entre 250 y 750 veces el volumen típico entre electrodos, asegurando un tiempo de contacto prudente para que la humedad en la superficie de las partículas se equilibre con la del gas.

Cuando se ha usado el circuito de protección, el último paso antes de medir la curva I - V es elegir y colocar la resistencia R_p , como se ha descrito en el ejemplo de la figura 5.4c. Finalmente se procede a tomar los puntos de la curva en la misma forma que se describió con anterioridad.

Como protocolo, la lectura de I_a se toma a los pocos segundos de aplicar una nueva diferencia de potencial ϵ_o ; es conocido que en polvos de alta resistividad eléctrica la corriente conducida disminuye con el tiempo si se mantiene el potencial porque los portadores de carga superficiales se agotan al quedar inmovilizados en pozos de baja energía potencial [131]. Cuando se termina con esta primera curva dejamos el flujo de gas abierto y se aprovecha para colocar un peso muerto sobre el extremo superior del pistón, que se deja durante 15 min comprimiendo la muestra. Este tiempo extra tiene dos

finés: 1.— eliminar/atenuar las cargas eléctricas y de polarización en polvo y superficies generadas durante la aplicación de campos eléctricos tan altos en la medida anterior, y 2.— aumentar el grado de compactación y la red de contactos entre partículas, permitiendo medir una nueva curva del material para una fracción sólida ϕ mayor que en la primera medida.

5.2.3. Incertidumbre en la medida

La pendiente del mejor ajuste lineal a los puntos experimentales I - V es la conductancia, $G = 1/R$ (Ω^{-1}). Usar esta magnitud tiene la ventaja de que son aditivas las conductancias de caminos eléctricos en configuración paralela. En nuestro caso estos caminos son el polvo, las paredes y el gas. La relación de G con la conductividad es:

$$\sigma = G \frac{h}{S} \quad \left(\frac{1}{\Omega m} \right) \quad (5.1)$$

donde h es la longitud del camino recorrido por las cargas y S la sección de la superficie atravesada; en el montaje se corresponden con la separación entre los electrodos y la sección del electrodo, respectivamente. Las fuentes de error en la determinación de σ son, por un lado, la propagación de los errores desde los puntos experimentales I - V hasta G , y por otro las incertidumbres en la medida de h y S . Centrémonos primero en éstas; la separación entre electrodos h se mide en cada experimento con una regla adherida a la pared de la celda, de resolución 1 mm, luego $\Delta h = 1$ mm. La superficie se deriva al medir las dimensiones interiores de la celda con un calibre digital, de resolución 0,1 mm. En cuanto a la curva I - V , los puntos de intensidad y voltaje tienen un error de medida que proviene de los aparatos. Atendiendo a sus especificaciones los errores relativos en las intensidades medidas oscilan entre el 0,1 y el 10 %, y en el voltaje, entre 0,1 y 0,9 % (tabla 5.2). El grado de precisión de los aparatos es adecuado para los rangos de intensidad y voltaje que se manejan en los experimentos; de hecho es mayor el error debido a la no linealidad en la relación empírica I - V . Por ello, usaremos como error ΔG el error de la pendiente en el ajuste lineal.

Por tanto podemos escribir la incertidumbre en la medida de conductividad como:

$$\Delta \sigma = \sigma \left(\frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta S}{S} \right) \quad (5.2)$$

donde

$$\frac{\Delta S}{S} = \left(\frac{\Delta l_1}{l_1} + \frac{\Delta l_2}{l_2} \right) = \left(\frac{0,1}{l_1} + \frac{0,1}{l_2} \right)$$

para la celda de sección rectangular si los lados l_1 y l_2 del rectángulo se miden en mm, y

$$\frac{\Delta S}{S} = 2 \frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{0,1}{r}$$

para la celda cilíndrica con el valor de radio r en mm.

Tabla 5.2: Ejemplos de lecturas de intensidad y voltaje durante medidas de conductividad, y las incertidumbres correspondientes ΔI y ΔV según la precisión de los aparatos.

	Material	Escala aparato	Lectura <i>Amp/Volt</i>	$\Delta I/\Delta V$ <i>Amp/Volt</i>	Error relativo %
Picoamperímetro*	Sipernat D10	2 nA	0,300	0,002	0,7
	Pmma	20 nA	0,300 4,00	0,002 0,02	0,7 0,5
	Sipernat D10	200 nA	0,30 21,40	0,01 0,05	3,3 0,2
	Vidrio 90-150 μm	2 μA	0,0010 0,3480	0,0001 0,0006	10,0 0,2
	Vidrio 90-150 μm	20 μA	0,090 11,31	0,001 0,01	1,1 0,1
	Vidrio 70-110 μm	200 μA	9,70 60,1	0,02 0,07	0,2 0,1
Multímetro**			1118	10	0,9
			2372	10	0,4
			3818	10	0,3
			5195	10	0,2
			6455	10	0,2
			7880	10	0,1
			9086	10	0,1
			10280	60	0,6
			11500	60	0,5
			12630	60	0,5

* $\Delta I = \pm(\%lectura + offset)$. % y offset dependen de la escala.

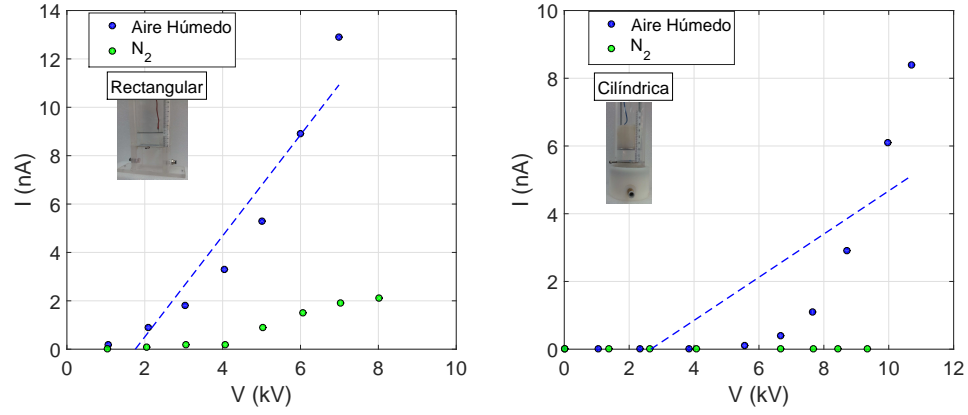
** $\Delta V = \pm(0,1\%lectura + 5 \times cuentas)$.

5.3. Resultados

5.3.1. Conductividad eléctrica

La pendiente del mejor ajuste lineal de la curva I - V es la conductancia total G de celda/gas y polvo. Las denotaremos como G_w y G_p , luego $G = G_p + G_w$. Solamente los resultados en que la mayor parte de la carga viaja a través del polvo tienen sentido; o sea, cuando $G_p \gg G_w$.

En la figura 5.5 están las medidas para determinar G_w en las dos celdas. Hay varias cosas destacables, la primera, la fuerte influencia de la humedad en la conductancia de la celda vacía, en aire húmedo la intensidad de corriente



Celda	Gas	Separación electrodos <i>mm</i>	G_w <i>pS</i>	ΔG_w <i>pS</i>
Rectangular	Aire H.	10	2,1	0,3
	N_2	9	0,34	0,04
Cilíndrica	Aire H.	10	0,6	0,2
	N_2	10	-	-

Figura 5.5: Medidas de conductancia con celda vacía y aire húmedo/ N_2 seco. Se muestra discontinua la línea de mejor ajuste a los puntos en aire. Izqda: Celda rectangular, coeficiente de correlación $r^2 = 0,909$. Dcha: Celda cilíndrica, $r^2 = 0,628$. Los valores de conductancia y el error para las cuatro curvas se recogen en la tabla.

entre electrodos es mayor que en nitrógeno. Existe probablemente una capa de agua superficial que se deposita en las paredes de la celda cuando usamos aire húmedo, aumentando la capacidad de conducción del sistema. Parece claro que la diferencia entre G_w de uno y otro gas se debe a la existencia de H_2O y O_2 , porque por lo demás aire y N_2 seco son gases compuestos mayormente por nitrógeno. Un segundo aspecto notable es el incremento de intensidad que ocurre en el aire húmedo a medida que crece el campo eléctrico entre electrodos: el aire se vuelve mejor conductor. Para explicar este hecho se puede descartar la aparición de descarga corona porque la geometría de la celda con electrodos planos no es la adecuada, como describimos al final del capítulo 4. Tampoco es viable la generación en cascada de iones en el espacio entre electrodos, pues atendiendo al valor de α , un parámetro usado en descarga de gases que cuantifica el número de ionizaciones que un electrón realiza sobre moléculas de gas por cada cm recorrido, para las condiciones de 1 atm y voltajes de 11 kV, resulta $\alpha \sim 0$. De acuerdo con Raizer [129] es posible que esté ocurriendo un mecanismo secundario, consistente en la inyección de carga desde el electrodo de alto potencial al gas, carga que viaja

hasta el electrodo de medida y que crece con el potencial eléctrico aplicado.

Subrayar que la conductancia G_w en la celda cilíndrica para N_2 no se pudo calcular porque el montaje no tenía sensibilidad suficiente para detectar cambio alguno en I al aumentar V ; en este caso el picoamperímetro ofrecía una lectura en torno a 0 nA durante todo el rango de V . El límite de sensibilidad del sistema es del orden de 0,1 pS, por tanto concluimos que la conductancia de la pared en la celda cilíndrica para N_2 es menor ($G_w < 0,1$ pS).

En definitiva se ve que el diseño de celda cilíndrica con electrodos de guarda supone una mejora respecto a la celda rectangular en cuanto que disminuye los valores de conductancia para la celda vacía. Por último, y antes de pasar a la presentación de resultados para los diferentes materiales, diremos que G_w es en realidad función de la distancia entre electrodos y para una caracterización rigurosa se debería obtener valores de $G_w(h)$ para varias distancias. Nosotros haremos una corrección suponiendo que la conductancia en la celda vacía es inversamente proporcional a la separación entre electrodos, h . En cada medida con polvo se tiene un h_p determinado por la cantidad de masa de éste en la celda; al valor de conductancia obtenido se le resta el valor de G_w corregida para h_p , de manera que $G_p = G - G_w(h_p)$.

Aplicando la ecuación 5.1 a la conductancia en el polvo se tienen los resultados recogidos en la tabla 5.3 y presentados en la figura 5.7. Existe una gran diferencia entre conductividad en ambiente seco y húmedo, lo que ilustra que no es sólo el material quien influye en la corriente que llega a los electrodos. Las incertidumbres de medida son generalmente mayores en los resultados en aire, debido al menor carácter lineal de las relaciones I - V respecto a las medidas en nitrógeno. En el ejemplo de las medidas de bolas de vidrio 70-110 μm que acompañan a la tabla (Fig.5.6) se observa una clara curvatura en los puntos para aire. Los puntos con N_2 tienen una curva menos marcada, aunque no se pueda apreciar en la figura por la escala del eje vertical. Ciertamente la influencia de la pared y el gas, según se discutió al inicio de la sección “Resultados”, es importante incluso en las muestras de bolas de vidrio, donde la fase gaseosa representa la fracción minoritaria del volumen total respecto a las partículas ($\sim 40\%$).

Cuando se visualizan los resultados de conductividad (Fig.5.7) en los materiales no se aprecia tendencia o relación entre σ_p y el tamaño medio de partícula d_p (eje horizontal), a pesar de que el compuesto químico mayoritario en todos ellos es sílice (SiO_2). La única diferencia significativa aparece, como se ha señalado con anterioridad, cuando cambia la humedad relativa del gas. Por simplicidad no se marcan las medidas a diferente consolidación (~ 1 kPa y ~ 27 kPa); no ha resultado ser un factor que influya apreciablemente en σ_p . Esto es algo compartido con otros trabajos independientemente del tipo de celda usada [138, 139]. Sorprende que un factor importante a priori como es el grado de compresión aplicado a la muestra no sea determinante en la conductividad del medio. A medida que se compacta un polvo se incrementa

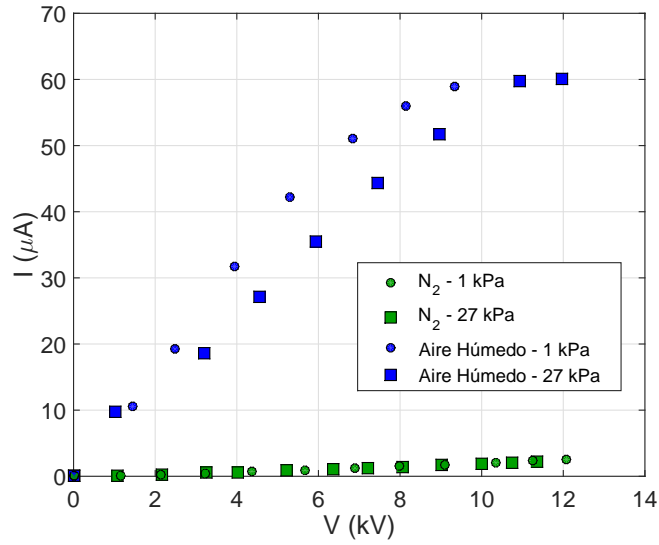


Figura 5.6: Corriente eléctrica en la celda cilíndrica frente a caída de potencial entre electrodos para bolas de vidrio 70-110 μm . Las condiciones de compresión son 1 y 27 kPa .

Material	Celda	Conductividad σ (nS/m)			
		N_2 seco		Aire Húmedo	
		1 kPa	27 kPa	1 kPa	27 kPa
Bolas vidrio 5-50 μm	Rectangular	$2,3 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,7$	27 ± 7	21 ± 6
	Cilíndrica	$1,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	5 ± 2	6 ± 2
Bolas vidrio 70-110 μm	Rectangular	$1,6 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,5$	15 ± 5	15 ± 5
	Cilíndrica*	5 ± 1	4 ± 1	100 ± 100	90 ± 80
Bolas vidrio 90-150 μm	Cilíndrica	$0,53 \pm 0,07$	$0,40 \pm 0,05$	10 ± 4	15 ± 6
Sipernat 320DS (hidrofílico)	Rectangular	$0,03 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,1$	90 ± 20	210 ± 70
	Cilíndrica	35 ± 4	170 ± 40	40 ± 10	200 ± 90
Sipernat D10 (hidrofóbico)	Rectangular	$\leq 0,0001$		$\leq 0,01$	
	Cilíndrica	-		-	
Pmma	Rectangular	$\leq 0,0001$		$\leq 0,01$	

*Valores medios e incertidumbres correspondientes tras dos medidas en las mismas condiciones.

Tabla 5.3: Valores calculados de conductividad efectiva para los polvos en condiciones de baja/alta humedad y baja/alta consolidación en las dos celdas construidas.

la red de contactos entre partículas y el número medio de contactos de cada partícula; se esperaría entonces una menor resistencia al paso de corriente y mayor conductividad por existir más vías disponibles para los portadores de carga.

Ante la evidencia experimental de que no hay cambio apreciable en σ_p

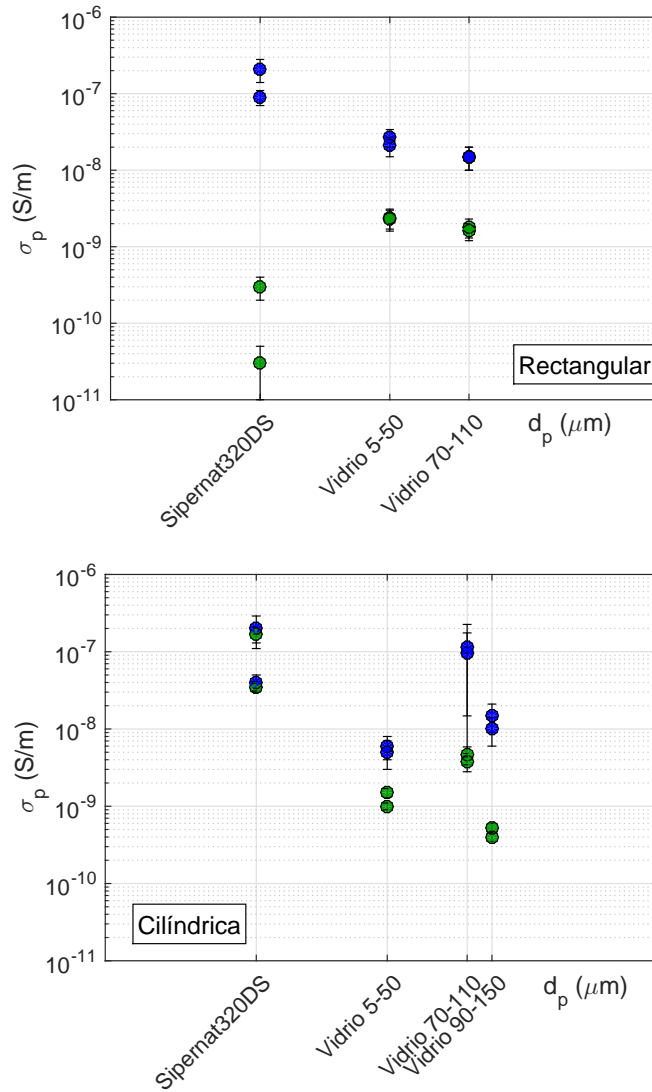


Figura 5.7: Resultados de conductividad en aire húmedo (●) y nitrógeno seco (●) de los distintos materiales en función del diámetro medio de partícula d_p (diámetro medio Sauter), para celda rectangular y cilíndrica.

podemos pensar que 1.- se requieren presiones más altas que las citadas para provocar una disminución de la resistencia eléctrica que permita medir un cambio en σ_p y/o 2.- el papel que juega el gas en la conductividad total predomina sobre el de la estructura del polvo.

Existen dos materiales para los que los montajes de medida no tuvieron sensibilidad suficiente, son la sílice hidrofóbica y las partículas de Pmma. En éste, la conductancia medida fue del orden de la conductancia en la celda

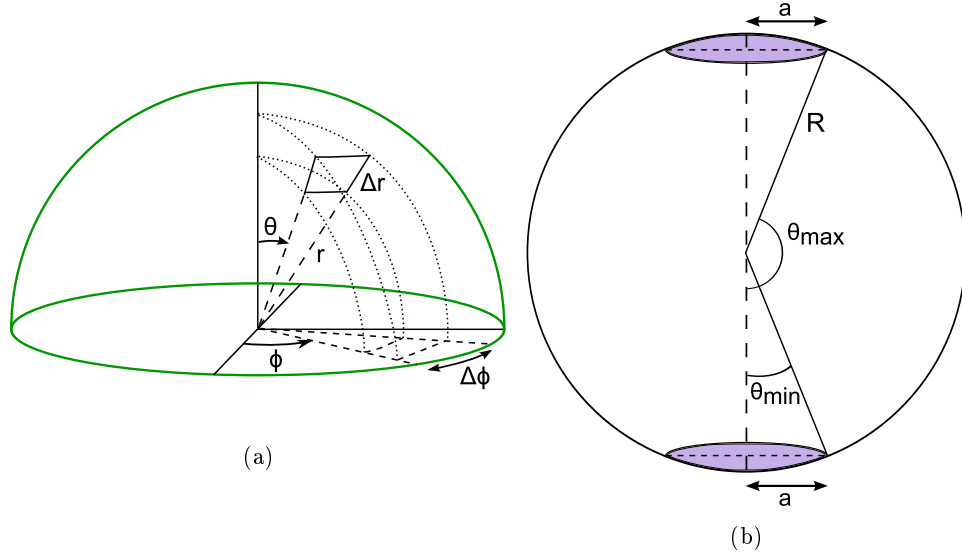


Figura 5.8

vacía; esto nos da para afirmar que la conductividad del Pmma será igual o menor que la que se mide con la celda vacía (10^{-4} y 10^{-2} nS/m en la tabla 5.3). Con la sílice hidrofóbica ocurre lo mismo cuando se mide en la celda rectangular. En cambio en la celda cilíndrica ni siquiera se pudo medir valores de conductancia porque el picoamperímetro no detectaba corriente eléctrica alguna con independencia del voltaje aplicado.

5.3.2. Modelo de conductividad superficial

Ya que el transporte de carga en polvos es un fenómeno eminentemente superficial y la humedad relativa un factor determinante, pensamos en un modelo de conducción que tuviera en cuenta la humedad como una capa de agua en la superficie de las partículas, de modo que a mayor espesor de capa más facilidad tienen las cargas para distribuirse por el polvo siguiendo las líneas del campo eléctrico. El fin es estimar la resistencia eléctrica de una partícula que tiene un espesor de capa determinado, y a partir de aquí derivar la conductividad del polvo como la resistencia equivalente de un conjunto de partículas similares en contacto unas con otras.

Comenzamos suponiendo que el espesor h de capa conductora sobre la superficie es pequeño en comparación con el radio R de la partícula esférica ($h \ll R$), y que la densidad de corriente \vec{j} se distribuye uniformemente en la sección de esa capa ($\vec{j} = |\vec{j}| \vec{e}_\theta$). La sección δ por la que se reparte \vec{j}

es (5.8a):

$$\Delta\delta = r\Delta r \sin\theta\Delta\phi \xrightarrow[\Delta\phi = 2\pi \text{ rad}]{\Delta r = h; r = R} \delta = 2\pi h R \sin\theta$$

Por tanto los módulos de densidad de corriente y campo eléctrico en la superficie de la partícula son:

$$|\vec{j}| = \frac{I}{\delta} = \frac{I}{2\pi h R \sin\theta}$$

$$|\vec{E}| = \frac{|\vec{j}|}{\sigma} = \frac{I}{2\pi\sigma h R \sin\theta}$$

Donde I es la corriente eléctrica y σ la conductividad eléctrica en la capa. Supongamos ahora que la partícula hace contacto con otras dos partículas vecinas, con las zonas de contacto separadas a 180° (Fig. 5.8b). Por la simetría esférica de las partículas, las zonas de contacto son áreas circulares de radio a , y asumiremos que $a \ll R$. Sea $V_A - V_B$ la diferencia de potencial que existe entre las dos zonas de contacto de la partícula;

$$V_A - V_B = \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{l} \rightarrow \vec{l} = R d\theta \vec{e}_\theta; \vec{E} = |\vec{E}| \vec{e}_\theta$$

Los límites de integración A y B se corresponden con los ángulos θ_{min} y θ_{max} de las zonas de contacto. Haciendo uso de que $a \ll R$, sus valores son $\theta_{min} = \frac{a}{R}$ y $\theta_{max} = \pi - \frac{a}{R}$. Sustituyendo cada término y haciendo el cambio de variable $p = \tan(\theta/2)$, la integral resuelta es:

$$V_A - V_B = \frac{I}{2\pi\sigma h} \left[\ln p \right]_{\frac{a}{2R}}^{\frac{2R}{a}} = \frac{I}{\pi\sigma h} \ln \frac{2R}{a} \quad (5.3)$$

Luego la resistencia eléctrica de una esfera con la configuración descrita es:

$$R_{es} = \frac{1}{\pi\sigma h} \ln \frac{2R}{a} \quad (5.4)$$

En el momento de realizar el modelo no éramos conscientes de que McLean [49] ya obtuvo esta expresión para la resistencia en partículas donde la carga eléctrica se mueve superficialmente, en un trabajo que pretende modelar las fuerzas de cohesión en función del campo eléctrico aplicado a un polvo recogido en un precipitador electrostático.

Seguimos el modelo considerando la geometría de la celda de medida, que puede ser rectangular o cilíndrica. Si las partículas se agrupan con una fracción sólida ϕ , en una sección transversal de la celda el área que ocupan las partículas es $\phi \cdot A_{sec}$, donde A_{sec} es el área de la sección (Fig. 5.9). Considerando que cada partícula se une con dos partículas vecinas para formar cadenas que se alargan desde un electrodo hasta el otro, el número de cadenas en la sección de la celda viene dado por $n_c = \phi A_{sec} / \pi R^2$, y el número de

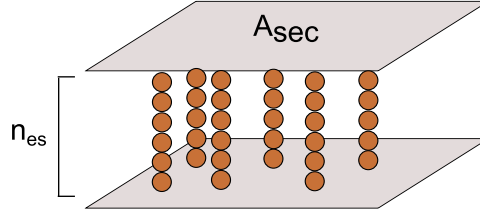


Figura 5.9

esferas en cada cadena es $n_{es} = d/2R$, donde d es la separación entre electrodos. A continuación multiplicamos la expresión 5.4 por n_{es} para obtener la resistencia eléctrica en cada cadena, y asumiendo que las n_c cadenas están distribuidas en una configuración en paralelo entre electrodos, la resistencia total en el polvo queda:

$$R_T = \frac{Rd \ln \frac{2R}{a}}{2\phi A_{sec} \sigma h}$$

La conductividad del medio granular es $\sigma_m = d/(R_T A_{sec})$, luego:

$$\sigma_m = \frac{2\phi \sigma h}{R \ln \frac{2R}{a}}$$

Operando con esta ecuación llegamos a la forma final,

$$\left[\frac{\phi}{\sigma_m R} \right] = -\frac{\ln a}{2\sigma h} + \frac{1}{2\sigma h} \ln 2R \quad (5.5)$$

en la que hemos separado las variables conocidas R, ϕ, σ_m del resto de manera que representando gráficamente los resultados experimentales podríamos esperar una relación lineal de pendiente $(2\sigma h)^{-1}$ y ordenada $(-\ln a/2\sigma h)$.

Para validar este modelo es necesario tener datos de materiales con una composición química idéntica y diferentes tamaños de partícula, en condiciones de humedad similares para que el espesor de capa h sea equivalente. Nosotros disponemos de las bolas de vidrio, cuyo componente principal es SiO_2 y provenientes del mismo fabricante. También contamos con la sílice hidrofílica Sipernat 320DS, aunque este material está formado por aglomerados de nanopartículas de SiO_2 .

La representación de acuerdo a la ecuación 5.5 para estos materiales con los datos de la celda cilíndrica están representados en la figura 5.10, para las medidas con N_2 y aire húmedo, sin especificar los valores de consolidación por simplicidad. Por la escala logarítmica del eje vertical se ha insertado un gráfico que muestra el aspecto que una línea recta debería presentar. Se observa que ni los puntos experimentales de N_2 ni los de aire se ajustan a una línea. Las razones pueden ser que las suposiciones para desarrollar el modelo son demasiado simplistas, que el efecto del gas en la conductividad total del polvo enmascara el de la conductividad superficial, o ambas.

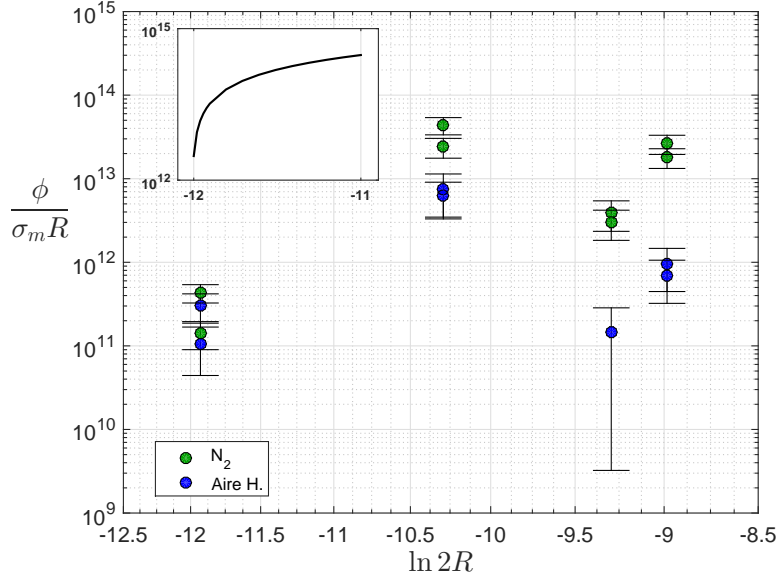


Figura 5.10: Representación conforme a la ecuación 5.5 de los datos experimentales en la celda cilíndrica para bolas de vidrio 5-50, 70-110, 90-150 μm y Sipernat 320DS en N_2 y aire húmedo. El recuadro insertado ilustra la forma que una línea recta tendría por estar el eje vertical en escala logarítmica.

5.4. Resumen

En este capítulo hemos descrito una técnica de medida de conductividades eléctricas en sólidos granulares, ya que esta es una propiedad determinante en la acumulación de carga eléctrica en procesos de triboelectricidad en particular y de carga de superficies en general. En concreto, los resultados aquí obtenidos son útiles como parámetro de entrada en el modelo de capa cargada descrito en el capítulo 4. En el presente capítulo se ha mostrado que la configuración de la celda de medida repercute en la conductividad resultante, que la humedad en el gas y -presumiblemente- en la superficie de las partículas es el factor que más influye en la conductividad del polvo, y el grado de compresión en el material, el que menos. Aunque casi todos los materiales usados tienen similar composición química, no se ha observado relación entre la conductividad y el tamaño medio de partícula. Existe también una componente no lineal importante en las curvas I - V que prohíbe la medida de un único valor σ_p como propiedad característica del material. En último lugar se ha presentado un modelo de conducción eléctrica en medios granulares que considera el transporte de carga como un fenómeno estrictamente superficial, a través de la capa de agua adherida a la superficie de las partículas y de las zonas de contacto.

Capítulo 6

Efecto de la carga eléctrica en la fracción sólida

6.1. Introducción

En este capítulo se discutirá sobre la técnica usada para el análisis de la influencia de las fuerzas eléctricas entre partículas en la fracción sólida ϕ de un sólido granular. La fracción sólida ϕ es una de las dos características fundamentales, junto al número de coordinación, para definir el empaquetamiento de un material, entendiéndose por empaquetamiento la **distribución geométrica de un conjunto estático de partículas y la red de contactos entre ellas** [4]. La fracción sólida es el cociente entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen total del medio granular, y se expresa como:

$$\phi = \frac{V_{\text{partícula}}}{V_{\text{medio}}} = \frac{\rho_m}{\rho_p}$$

donde ρ_p es la densidad del material que forma la partícula, y ρ_m es la densidad del medio granular, obtenido al promediar las densidades del gas y de las partículas en proporción a sus respectivas masas y asumiendo que $M_p \gg M_{\text{gas}}$ en el conjunto del volumen. Por tanto ϕ siempre está comprendida entre 0 y 1, aunque en esferas de idéntico tamaño no ordenadas de manera regular (sin estructura cristalina) el límite superior se encuentra en torno a 0,64, en lo que se denomina empaquetamiento aleatorio compacto [4, 140]. Guarda relación con la porosidad ε , que es la fracción de volumen ocupada por el gas, siendo $\varepsilon = 1 - \phi$.

Se optó por hacer uso del “tapping” o vibración del medio cargado, en el que la agitación continuada genera un reordenamiento de las partículas hasta alcanzar una fracción sólida de equilibrio. Dicho reordenamiento es función de las fuerzas entre partículas; en concreto, es función de la intensidad relativa entre las fuerzas atractivas y el peso de las partículas. Cuanto mayor es esta intensidad relativa menor suele ser la fracción sólida de un

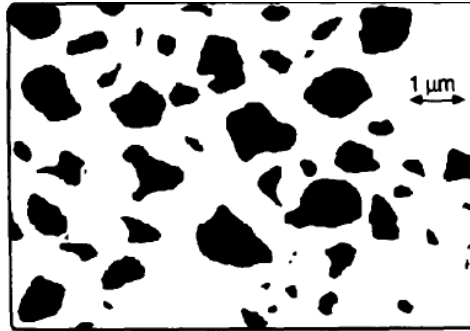


Figura 6.1: Ilustración en blanco y negro de la sección de una capa de polvo en forma de pastilla de resina curada. Adaptado de [143].

sólido granular. Otro de los factores más importantes es la distribución de tamaños [141], en los materiales muy polidispersos las partículas más pequeñas pueden ocupar los huecos que dejan las más grandes, alcanzándose fracciones sólidas mayores que en el empaquetamiento aleatorio compacto de partículas monodispersas. Otra variable es el historial de tensiones en el material, un esfuerzo compresivo aumentará el valor de ϕ , pero al retirarse el esfuerzo el valor original no se recupera. Finalmente, la geometría de la partícula; por ejemplo formas cilíndricas o de placas planas (lascas) pueden conseguir fracciones sólidas mayores que 0,64 en un empaquetamiento aleatorio compacto [142].

En nuestros ensayos se compararán muestras idénticas entre sí salvo en la presencia o ausencia de carga eléctrica superficial. La elección de la técnica de “tapping” vino determinada porque, como se había comprobado, el tiempo de vida media de la carga es corto, limitando la duración de los ensayos. También, por la ausencia de técnicas conocidas adecuadas para analizar la estructura interna de polvos débilmente agregados, entendiéndose por débilmente los casos en que no se aplica tensión compresiva al polvo. A este respecto sólo somos conscientes de los trabajos de Schmidt [143] y reproducido por Aguiar [144] para tortas de polvo adheridas en membranas porosas de filtración. Estos depósitos de polvo tienen cierta consistencia debido a la presión de compresión ejercida por el fluido que pasa a través del filtro. Los autores recogen la membrana junto a la torta adherida y en una primera etapa de endurecimiento la someten a una atmósfera con adhesivo acrílico en estado gaseoso, que se introduce por los poros de la estructura del polvo y endurece los contactos entre partículas. En la segunda etapa la torta endurecida se sumerge en una resina epoxi de baja tensión superficial que es embebida en la estructura del polvo y rellena los huecos por capilaridad. Una vez curada la resina, lo que queda es una pastilla que se puede trabajar con herramientas de corte y lijado para obtener secciones delgadas en cuyo

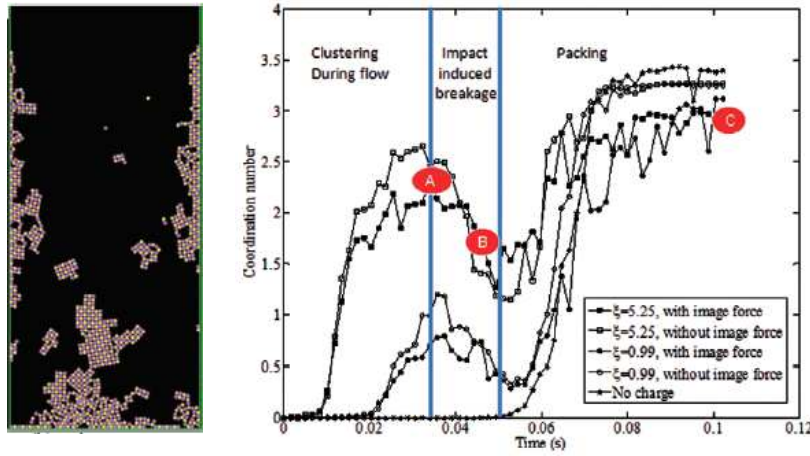


Figura 6.2: Instantánea del recipiente y las partículas durante la simulación y evolución del número de coordinación medio en el sistema en función del tiempo, para simulaciones con carga y sin carga eléctrica. Adaptado de [145].

interior están las partículas de la torta de polvo original (Fig.6.1). Un análisis al microscopio permite calcular características de empaquetamiento como ϕ ó ε . El método descrito y los complejos montajes necesarios hacen inviable el uso de esta técnica en nuestro trabajo.

Respecto a otros trabajos previos en el tema del presente capítulo, aquellos con alguna relevancia para el proyecto se limitan a simulaciones numéricas de elementos discretos, DEM. Todas ellas se basan en modelos 2D de partículas. Pei [145] y Nwose [146] simulan partículas cargadas de $d_p = 100 \mu\text{m}$ que caen a un recipiente rectangular, en las que la mitad tienen carga positiva de hasta 1 pC, y la otra mitad carga negativa de la misma magnitud. Las fuerzas electrostáticas se calculan con la ley de Coulomb para interacción entre partículas y la fuerza imagen para interacción entre partícula y la pared conductora del recipiente. Ambas simulaciones obtienen una resultante neta atractiva entre partículas, aumentando la cohesión frente a las simulaciones sin carga eléctrica, de manera que se forman agregados de partículas incluso en el trayecto de caída hacia el recipiente, donde algunas partículas/agregados quedan adheridos a las paredes del recipiente (Fig.6.2). Los autores ofrecen datos de número de coordinación medio de las partículas, resultando que cuando hay carga eléctrica las estructuras formadas son más abiertas (menor número de coordinación) respecto al caso sin carga. La reducción en el número de coordinación está en torno al 12 %.

Yang [147] simula una configuración de precipitador electrostático con electrodos planos verticales entre los que existe un campo eléctrico horizontal aplicado E_e . Las partículas son iguales en tamaño, y se estudia un rango comprendido entre $d_p = 1 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$. Aunque no se cita explícitamente se

infiere que a cada partícula le imponen una carga equivalente a la máxima permitida por la rotura del aire. Como en los equipos experimentales de precipitación electrostática, las partículas son arrastradas por el campo eléctrico hasta uno de los electrodos en el que depositan en forma de capa delgada. Como interacción partícula-partícula se incluyen las fuerzas de Van der Waals, como interacción eléctrica se tienen en cuenta la del campo eléctrico con la carga q en la partícula, y la de ésta con la carga imagen en el electrodo. El resultado más notable es que la fracción sólida de la capa crece al aumentar E_e y d_p . En cualquier caso ϕ reproduce los valores que las mismas partículas alcanzarían sin campo eléctrico al depositarse por gravedad.

Aunque no se centren en el estudio de asientos completos de partículas sino en conjuntos diluidos, Wu [148] experimenta con bolas de acero ($d_p = 1,59 \text{ mm}$) en una caja de poliestireno orientada horizontalmente. La caja se agita manualmente y las bolas quedan cargadas con el mismo signo por rozamiento con las paredes. Inclinando la caja hasta unos 9° sobre la horizontal las partículas quedan congeladas en una configuración resultado del equilibrio entre las fuerzas eléctricas -que son repulsivas por tener todas el mismo signo de carga- y la fuerza gravitatoria (Fig.6.3). No existe contacto entre las partículas porque la repulsión de las fuerzas eléctricas lo impide. El contacto se podría conseguir si se inclinara la celda hasta un ángulo mayor para aumentar la componente del peso en la estructura de bolas. Sí que se observa sin embargo que las bolas de la base de la celda tienen una distancia media con sus vecinas menor que las bolas superiores. Esto se debe a que la repulsión eléctrica entre bolas vecinas en el fondo de la celda tiene que equilibrar el peso de todas las bolas superiores. A título personal lo que más destacaría de este artículo es sin duda que demuestra empíricamente cómo las fuerzas eléctricas son capaces por sí mismas de determinar la distribución espacial de un sistema de partículas, al igual que las otras fuerzas dominantes en este tipo de sistemas, las fuerzas de Van der Waals y las capilares. Posteriormente Pei [149] reprodujo los resultados de este experimento con métodos DEM/CFD.

Otro aspecto que deberíamos recordar es la representatividad de las fuerzas eléctricas respecto a las otras fuerzas que influyen en la estructura del medio granular (Capítulo 1, sección 1.5). A saber, fuerzas inerciales y de Van der Waals, principalmente, en ausencia de puentes líquidos entre partículas. Con este fin Harper [150] compara la energía de interacción electrostática y la energía cinética de las partículas para un experimento que simula la carga por contacto en una atmósfera no terrestre. Nosotros por el contrario compararemos las fuerzas de interacción mediante el número adimensional de Bond, Bo_g . Como se menciona en el capítulo introductorio, Bo_g ofrece una medida del grado de cohesividad de la muestra, donde un material es clasificado como cohesivo si $Bo_g \gg 1$ y no cohesivo si $Bo_g \ll 1$. No obstante la clasificación se debe tomar como indicativa porque el paso de material cohesivo a no-cohesivo es una región difusa cuyos límites dependen también

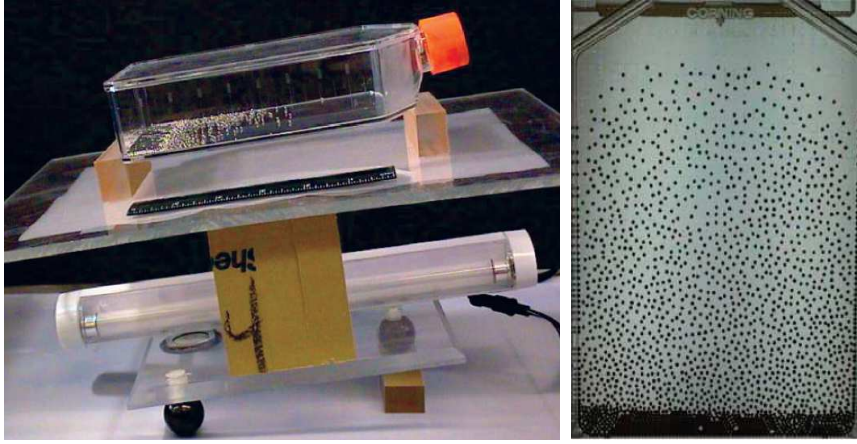


Figura 6.3: Izqda: Fotografía lateral de la celda inclinada. A la derecha, vista cenital de esa celda con la configuración estable de bolas de acero cargadas. Adaptado de Wu [148].

de propiedades del material como la rugosidad en las zonas de contacto y la forma de las partículas.

En el cálculo del número de Bond hemos considerado como interacción entre partículas sólo las fuerzas eléctricas, obviando las fuerzas de Van der Waals. Además asumimos que la partícula es esférica, tiene la carga q localizada en su centro geométrico, está en contacto con otra de igual tamaño y carga, y el medio circundante es aire ($\epsilon \sim \epsilon_o$) (Fig.6.4). De esta forma podemos usar la expresión de Coulomb para la fuerza entre dos cargas puntuales, que es idéntica a la ecuación aproximada de la sección 1.5.1 en el capítulo 1:

$$Bo_g = \frac{F_{\text{eléctricas}}}{F_{\text{inerciales}}} = \frac{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_p^2}}{m_p g} = \frac{\left(\frac{q}{m_p}\right)^2 r_p \rho_p}{3g\epsilon} \quad (6.1)$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula y m_p su masa. En la manera en que hemos agrupado términos se pone de manifiesto que si la relación carga/masa se mantiene constante, cuanto menor sea la partícula menor será el número de Bond. Calculando Bo_g para los datos experimentales de PTV y jaula de Faraday se tiene una idea de en qué casos las fuerzas eléctricas dominan sobre las inerciales, y por tanto es esperable un efecto de la carga eléctrica en la ordenación de las partículas cuando sedimentan. En la tabla 6.1 se recogen, para las medidas de PTV (Cap. 3), el porcentaje de partículas con carga que darían lugar a un número $Bo_g > 1$. Para los ensayos en jaula de Faraday se registran los valores máximo y mínimo de Bo_g teniendo en cuenta la carga por partícula que entra en la celda de sedimentación durante los experimentos con tribocargador de acero y de nylon. A modo comparativo incluimos datos derivados de dos referencias bibliográficas en las que los autores observan

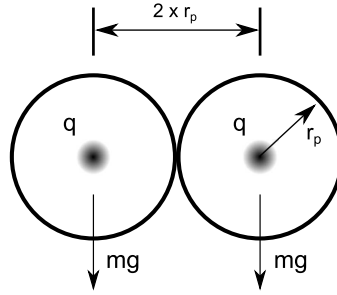


Figura 6.4

Material	PTV*	Jaula Faraday
	$Bo_g > 1$	Bo_g
Arena	0 %	-
Regolito	35 %	-
Sipernat 320DS	90 %	-
Sipernat D10	100 %	-
Vidrio 5-50 μm	50 %	0,8 - 18
Vidrio 70-110 μm	-	1,5 - 6
Vidrio 90-150 μm	-	0,03 - 5
Fécula	-	$10^3 - 10^7$
Pmma	-	0,01 - 5
Azúcar	-	10^{-3}
Sémola	-	$10^{-4} - 10^{-3}$
s.e. [145]**	117	
Acero [148]	2,7	

*Porcentaje de las partículas analizadas con un $Bo_g > 1$.

**Sin especificar. Simulación DEM/CFD.

Tabla 6.1

influencia de las cargas eléctricas en la aglomeración de las partículas, bien sea por métodos numéricos o experimentalmente.

La tendencia general es que a materiales con menor tamaño medio de partícula mayor influencia de las fuerzas eléctricas, lo que es razonable atendiendo a que la masa de una partícula aumenta con el cubo de su tamaño, mientras que la carga depende de r_p^2 por ser un fenómeno superficial.

6.2. Montaje Experimental

Idealmente, la técnica para medir la fracción sólida debe ser más rápida que el tiempo de descarga típico para los polvos cargados (del orden de minutos). También es deseable la menor manipulación manual posible con la muestra, pues se aumentarían las fugas de carga desde el material. En nuestro procedimiento la celda de prueba ha de llenarse con material cargado en el montaje del tribocargador-jaula de Faraday y moverse después al equipo de “tapping” para ser vibrada. Este trayecto es corto y de poca duración para perturbar lo mínimo posible el material depositado.

El montaje consta básicamente de un vibrador magnético (TIRA GmbH) y una cámara de alta velocidad (HCC 1000 Vosskühler) (Figura 6.5). El vibrador tiene una zona de agarre para la celda que se va a vibrar. La señal de entrada al vibrador procede de un generador de funciones y un amplificador de señal, ajustados a una forma de onda senoidal de 100 Hz de frecuencia. La amplitud de oscilación vertical del vibrador depende de la frecuencia de la señal de entrada y su intensidad, así como de la masa que se va a vibrar. Para asegurar reproducibilidad en las medidas el amplificador se ajusta a un valor idéntico para todas las medidas. Además se conecta un acelerómetro piezoeléctrico a la zona de agarre de la celda, de manera que vibra con ella. La señal que sale del acelerómetro se pasa por un amplificador lock-in analógico (SR530), que la filtra y amplifica. Cámara rápida y registro de señal se controlan desde un ordenador personal. Para el rango de masas en los experimentos llevados a cabo la aceleración media en las muestras fue de 0,8-1,5 veces el valor de g (9,81 m/s^2).

La cámara se coloca aproximadamente en línea con la superficie superior del polvo y enfocando el borde de la superficie más cercano al objetivo. Una fuente de iluminación está detrás de la celda y en línea con la cámara para aumentar el contraste de la superficie del material. Se comienza a registrar imágenes cuando empieza la vibración, consiguiendo así la evolución de la altura del medio granular dentro de la celda frente al tiempo. La fracción sólida se calcula de acuerdo a

$$\phi = \frac{4M_{sedim}}{\pi D^2 h \rho_p} \quad (6.2)$$

donde M_{sedim} es la masa dentro de la celda, D es el diámetro de celda (4,2 cm), ρ_p la densidad de la partícula y h es la altura del polvo para un instante de tiempo determinado.

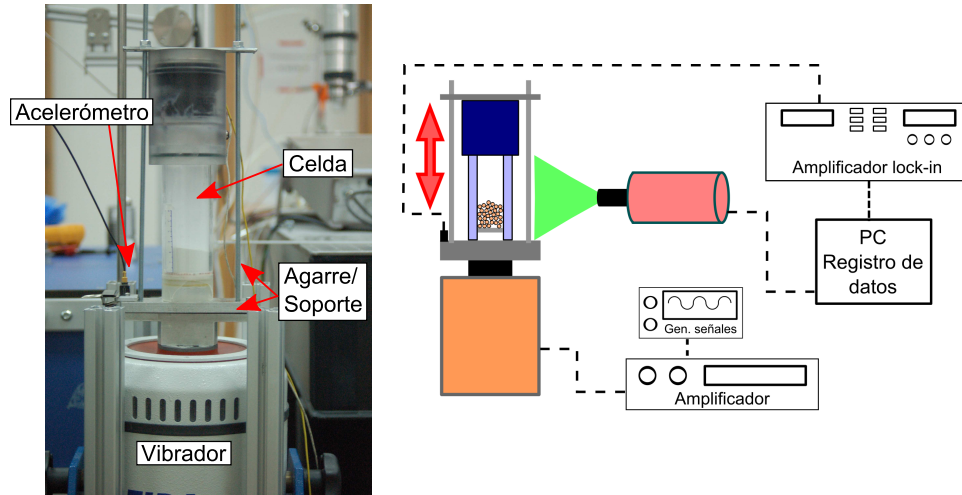


Figura 6.5: Montaje de celda y vibrador desde el punto de vista de la cámara rápida.

6.2.1. Procedimiento e incertidumbre en la medida

Cuando se analizan muestras sin cargar, éstas se vierten desde el recipiente a la celda de medida con la ayuda de un embudo. Para las muestras cargadas el material se dispersa en el venturi y tribocargador, y se recogen en la celda situada en la jaula de Faraday (Cap. 4) para medir su carga específica. Con material cargado o sin cargar, una vez llena de polvo la celda se agarra con unas pinzas aislantes de teflón y se lleva al soporte del vibrador, en el que se sujeta para comenzar el ensayo de vibración. Acto seguido la escena se ilumina con la fuente y desde el ordenador con software LabView® se disparan la cámara (velocidades de adquisición típicas de 30-50 *fps*) y la adquisición de la señal del acelerómetro. Inicialmente el vibrador recibe la señal a 100 *Hz*, pero su intensidad es nula porque el amplificador de señal se encuentra al mínimo. Manualmente se va incrementando la intensidad en el amplificador hasta un límite prefijado, y una vez alcanzado se deja constante. Un reloj a la vista sirve de guía para que alcanzar el límite lleve unos 6 segundos, de manera que las rampas de vibración para alcanzar el valor la amplitud estacionaria sean similares de un ensayo a otro. La duración total de la vibración suele ser de ~30 segundos, tiempo suficiente para que el material alcance una fracción sólida ϕ de equilibrio.

La magnificación de las imágenes es de $\sim 69,5 \mu\text{m}/\text{px}$, con una resolución de $512 \text{ px} \times 1024 \text{ px}$ que permite capturar en el área de la imagen la mayor parte de la celda (Figura 6.6). La amplitud de oscilación vertical del vibrador y de la celda es $< 1 \text{ px}$, con lo que no es detectable en las imágenes. Es conveniente utilizar amplitudes pequeñas porque inducen cambios leves en la microestructura del medio, mientras que amplitudes grandes pueden sobre-

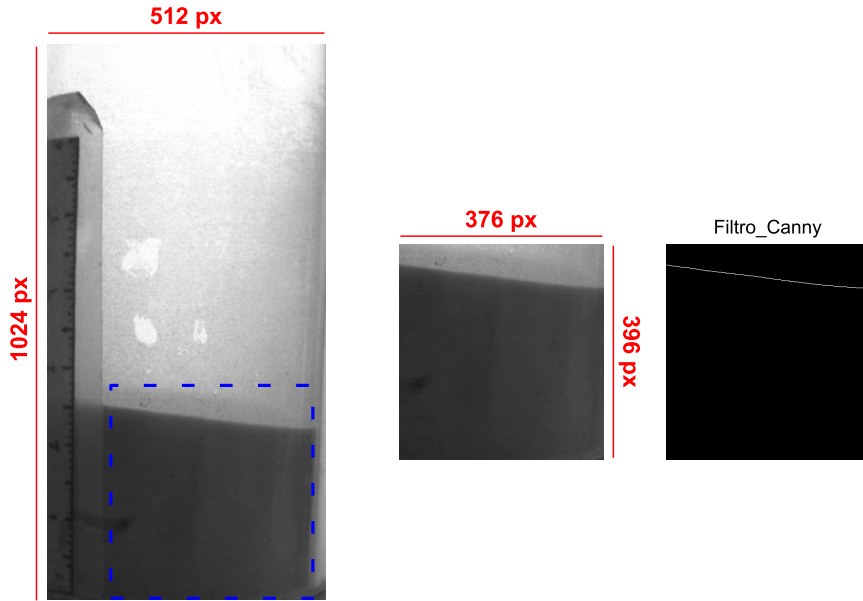


Figura 6.6: Imagen original capturada para bolas de vidrio 70-110 μm al 30 % HR cargadas en ciclón con $qmr = 17 \text{ nC/g}$; imagen recortada e imagen resultado tras aplicar filtro de detección de bordes.

excitar las partículas y hacer que aflore una dinámica de movimiento con características de fluido [151, 152].

La secuencia de imágenes original se recorta para seleccionar una porción más homogénea en la que el borde superior del sedimento destaque, y a continuación se aplica un filtro que deja una imagen binaria en la que los píxeles del borde aparecen en blanco sobre un fondo negro. Las herramientas usadas son el software libre ImageJ y Matlab®. Una regla adherida a la celda con resolución 1 mm sirve para relacionar las coordenadas en las imágenes con la altura y anchura reales. Además de aplicar el filtro, la rutina en Matlab® arroja un valor de altura de borde resultado de promediar las alturas de todos los píxeles detectados a lo ancho de la imagen filtrada. Este valor promediado se introduce en la ecuación 6.2 para derivar la fracción sólida en cada imagen de la secuencia.

Obtener valores de aceleración en la plataforma vibratoria desde el acelerómetro no es directo y se necesita una caracterización previa. El acelerómetro es un sensor compuesto por material piezoeléctrico, que genera una separación de cargas en su interior cuando se ve sujeto a movimiento (Figura 6.7). La separación de cargas produce una diferencia de potencial que llamaremos V_{acel} y que es proporcional a la aceleración en el sensor. Como se encuentra conectado a la entrada del amplificador lock-in, la corriente eléctrica I_{in} que entra en éste depende de su impedancia de entrada Z_{in} y del

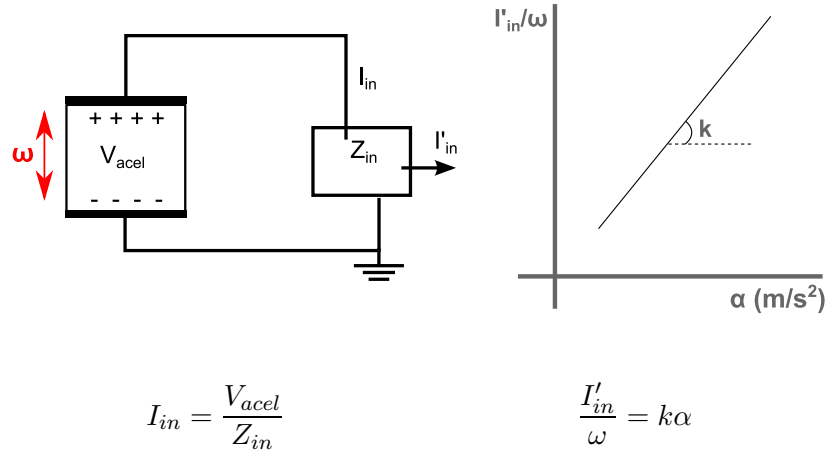


Figura 6.7: Esquema de la conexión entre acelerómetro y amplificador lock-in.

voltaje V_{accel} . Este voltaje es función a su vez de la frecuencia con la que se hace oscilar el acelerómetro ($\omega = 2\pi f$), así que para una buena caracterización será necesario probar con diferentes valores de ω y averiguar la relación entre la señal filtrada I'_{in}/ω y la aceleración máxima α .

En la caracterización del acelerómetro se colocó la celda en el vibrador y ajustaron varias amplitudes de vibración, tanto a una frecuencia de 100 como de 50 Hz . Al mismo tiempo que se registraba la señal de salida del amplificador lock-in se adquirían imágenes con la cámara rápida con el fin de medir el desplazamiento vertical de la celda, A_o . Recordar que este desplazamiento ha de ser mayor a 1 px en la imagen para poder ser observado. Como la vibración está alimentada por una señal senoidal, la ecuación de movimiento se corresponde a la de un oscilador armónico simple, $y(t) = A_o \cos \omega t$, y la magnitud de la aceleración máxima es $\alpha = A_o \omega^2$. Por tanto de las imágenes se derivan los valores de α , y con un mejor ajuste lineal entre los registros de I'_{in}/ω y α se obtuvo una constante de proporcionalidad $k = 1,973 \cdot 10^{-10} mCs^2/m$.

Acabaremos esta sección con la incertidumbre en los resultados de ϕ , que está dominada por el error en la medida de la altura del sedimento, h . Principalmente debido a que las superficies tienen una inclinación y a que al calcular el valor medio de la altura se analiza solamente una porción del perímetro del polvo en contacto con las paredes, la porción más cercana al objetivo de la cámara. En la imagen izquierda de la figura 6.6 se pueden observar ambos aspectos: inclinación en la superficie y la zona del perímetro más lejana que no queda enfocada por la cámara. La máxima inclinación de la superficie en todas las medidas realizadas se correspondía con una diferencia de altura de 5 mm entre la parte más alta y la más baja. Esto quiere decir

que si la cámara está enfocando la parte más alta, la porción no analizada está 5 mm por debajo, y se está midiendo una fracción sólida menor que si se enfocara la parte baja. Lo contrario ocurre si lo que se enfoca es la parte de menor valor de h . Por tanto tomaremos la incertidumbre en la fracción sólida como

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta h}{h} = \frac{5}{h} \rightarrow \rightarrow \Delta\phi = \frac{5}{h}\phi \quad (6.3)$$

siempre, con h en mm.

6.3. Materiales y Resultados

Hemos realizado ensayos de vibración con muestras almacenadas bajo humedades relativas de 30 % y 60 % de los materiales bolas de vidrio 5-50, 70-110 y 90-150 μm , así como Pmma, azúcar y sémola.

Al presentar los resultados tendremos en cuenta las fracciones sólidas inicial y final, ϕ_o y ϕ_f , del material durante la vibración, e introduciremos un parámetro importante para definir la severidad de la vibración, $\Gamma = \alpha/g$, donde $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ y α la aceleración máxima en el vibrador. En la figura 6.8 se incluyen el parámetro de aceleración Γ derivado de la señal del acelerómetro y la fracción sólida media calculada con el análisis de imágenes para un ensayo con bolas de vidrio. En torno a los 7 segundos desde el comienzo de la grabación el vibrador alcanza un valor de aceleración estacionario de 1,4 veces g . La fracción sólida en el material es $\sim 0,52$ al inicio de la medida, y a causa de la vibración aumenta progresivamente hasta que las partículas terminan alojándose en configuraciones estables y el material no compacta más. En la curva de ϕ hay puntos dispersos desplazados respecto a la mayoría de valores. Corresponden a fotogramas en los que el borde no fue detectado correctamente durante el análisis de imágenes, y la altura promediada se ve afectada en consecuencia. Estas desviaciones no enturbian sin embargo la tendencia de la curva, que permite asignar al ensayo un valor de ϕ_f definido.

Al recoger los resultados para cada material (Fig.6.9) hemos tomado ϕ_o y ϕ_f de cada ensayo y los hemos dividido por el Γ correspondiente. Se hace así para tener en cuenta la severidad de la vibración aplicada al polvo, ya que en principio el valor de ϕ_f aumenta con el tiempo de vibración hasta un valor límite, pero en nuestros ensayos no tenemos la certeza de alcanzar ese límite, luego ϕ_f será función de Γ . Para cada material se comparan las relaciones ϕ/Γ entre las medidas con y sin carga y de muestras almacenadas bajo una u otra humedad. El azúcar es la excepción porque los datos del acelerómetro no se registraron adecuadamente en algunas medidas, con lo que se presentan directamente los valores de ϕ y no de ϕ/Γ . Las barras de error están calculadas para el azúcar como $\Delta\phi$ (ec. 6.3), y como $\Delta\phi/\Gamma$ para el resto de materiales.

Aunque a simple vista en los gráficos de la figura 6.9 pueda parecer que

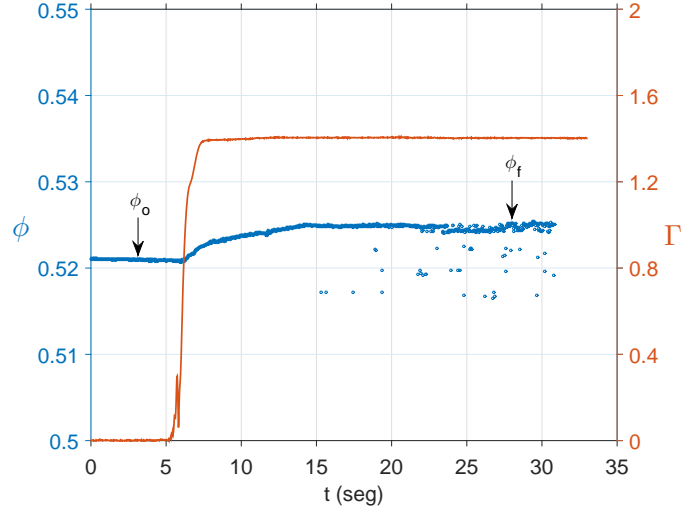


Figura 6.8: Evolución de la fracción sólida y la aceleración en el material de bolas de vidrio 90-150 μm cargadas con $qmr = -30 \text{ nC/g}$ almacenadas al 30 % HR.

en las muestras con carga eléctrica la diferencia $\phi_f/\Gamma - \phi_o/\Gamma$ (en el azúcar, $\phi_f - \phi_o$) es mayor que en sus equivalentes sin cargar, podemos afirmar sin equivocación que cualquier diferencia entre los resultados para materiales con y sin carga eléctrica se ve enmascarada por las barras de error, cuya magnitud es tal que hace que los puntos caigan dentro de la zona de incertidumbre de los datos. Claramente la sensibilidad de la técnica para detectar cambios en ϕ provocados por las fuerzas eléctricas entre partículas es insuficiente, se requerirían métodos de medida de h más precisos que el promediado de una fracción de la superficie del material.

6.4. Resumen

En este capítulo se han presentado medidas de la fracción sólida antes de y durante la vibración vertical de materiales granulares con y sin carga eléctrica, almacenados en diferentes condiciones de humedad relativa, con el propósito de observar diferencias en las muestras cargadas respecto a las no cargadas. Estas diferencias darán información sobre la influencia de las fuerzas eléctricas en el grado de empaquetamiento de las partículas, ya que el resto de factores que lo afectan se mantienen invariables durante las pruebas. Por limitaciones de sensibilidad en la técnica no se ha deducido sin embargo ninguna influencia de la carga eléctrica en el empaquetamiento. Por una estimación del número adimensional Bo_g con resultados experimentales sabemos que azúcar y sémola son los materiales en los que no es esperable diferencia en la fracción sólida de muestras cargadas y no cargadas, pues los niveles

de electrificación conseguidos no crean fuerzas eléctricas comparables a las fuerzas inerciales de las partículas (tabla 6.1). Para el resto de materiales ϕ sí debería verse afectada, aunque en la práctica la técnica de medida no tiene la sensibilidad necesaria. Esto se debe principalmente a que la fracción sólida se

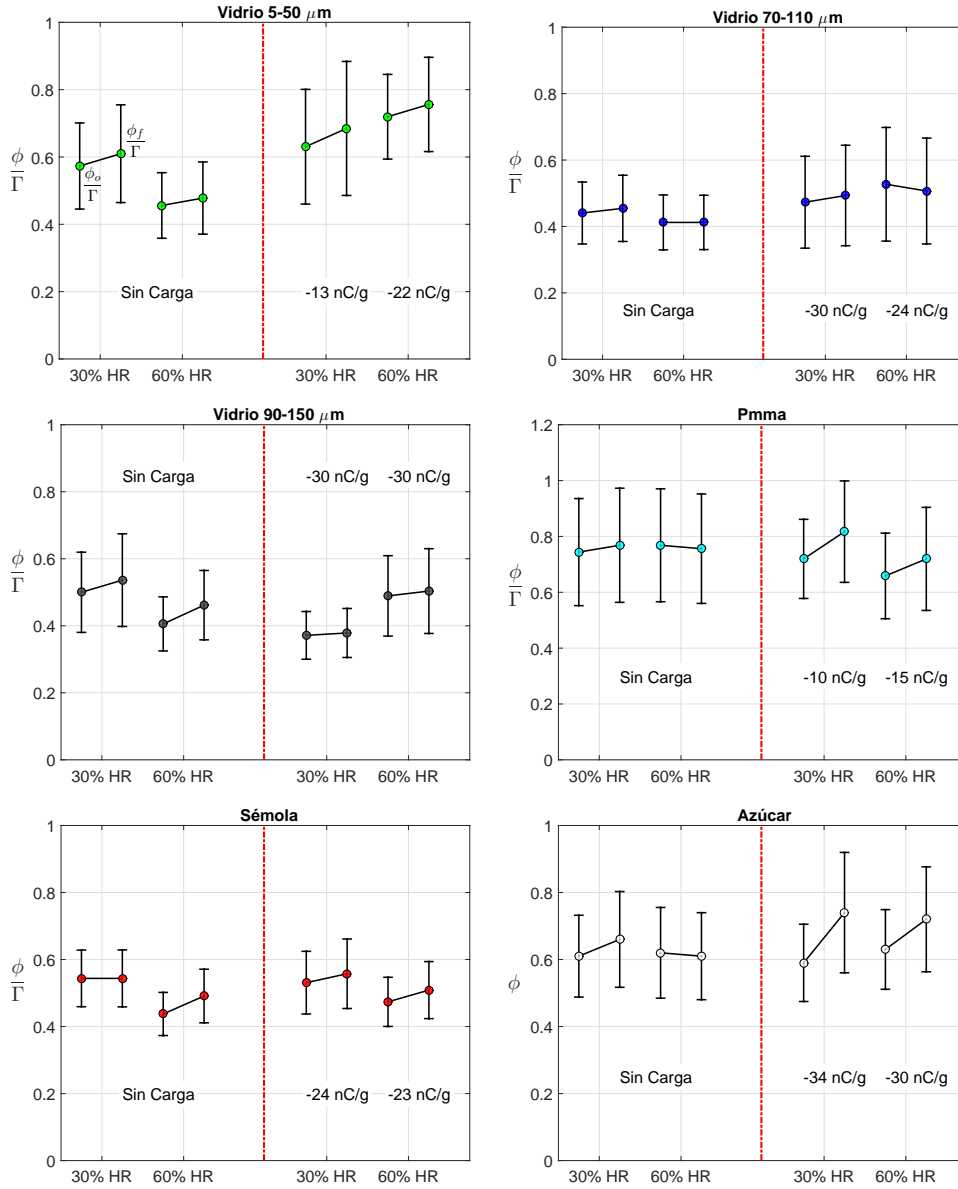


Figura 6.9: Resultados de medida de fracción sólida en materiales vibrados con carga y sin carga eléctrica, almacenados en diferentes condiciones de humedad relativa. Salvo en el azúcar, el eje vertical son los cocientes entre ϕ_o , ϕ_f y Γ en cada ensayo de vibración.

deriva de una fracción del perímetro de la superficie del polvo, mientras que determinar de manera rigurosa el valor medio de ϕ requeriría poder medir la altura del polvo en toda la superficie superior, pues ésta presenta inclinación e inhomogeneidades causadas tanto por la deposición aleatoria del polvo en la celda como por el propio experimento de “tapping”.

Conclusiones

- Con el modo KFM es posible observar el efecto de la carga eléctrica en el potencial de contacto entre superficies, aunque en las muestras de partículas analizadas no se pudo discernir si las variaciones en dicho potencial eran debidas a la topografía o al cambio en el potencial de contacto (V_{cpd}) entre superficies. Pienso que esta dificultad se podría salvar si el barrido se centra en regiones más homogéneas de las partículas, con un bajo número de asperezas y baja rugosidad. La primera condición sería fácilmente alcanzable con partículas grandes, pero partículas grandes son difíciles para obtener imágenes porque el rango de movimiento en la dirección vertical del aparato cuando se toman imágenes es de $5\text{ }\mu\text{m}$.
- En el modo EFM se puede visualizar el efecto de un campo eléctrico en la fuerza de interacción entre punta y sustrato. Esto permitiría complementar las medidas en KFM midiendo la fuerza de interacción en zonas de la superficie cuyos valores de V_{cpd} hayan sido previamente caracterizados.
- Con una partícula o aglomerado resistente y bien fijado a la punta, las medidas de resistividad superficial en partículas aisladas se vuelven un proceso rápido y directo para obtener datos que comparar con los resultados de conductividad eléctrica en medios granulares.
- Con la técnica “Particle Tracking Velocimetry” para análisis de partículas dispersadas se detectan las poblaciones de aglomerados y partículas de mayor tamaño de un material granular que presente una fracción de finos relevante, salvo que el material sea no cohesivo, en cuyo caso las poblaciones detectadas tienen una distribución de diámetros equivalente a la obtenida por métodos de medida estándar. El límite de detección de la técnica viene determinado por la resolución de la óptica ($\sim 7,4\text{ }\mu\text{m}$). Como en PTV el tamaño calculado es una magnitud derivada a partir de las velocidades de caída en el gas, cuando se identifican partículas menores que dicho límite esto se debe a la presencia de una componente de velocidad horizontal de deriva que hace disminuir el valor de la componente vertical de la velocidad, y por tanto del diá-

metro D_{ae} . No descartamos que se sume el efecto de la alta porosidad y baja densidad de algunos aglomerados, especialmente cuando el material tiene un tamaño de partícula primario muy pequeño (Sipernat 320DS, Sipernat D10).

- Los niveles de carga en las partículas dispersadas y analizadas con PTV se encuentran lejos del límite máximo permitido por la rotura dieléctrica del gas, y en el caso de la arena la carga se puede considerar como cero a todos los efectos. Al hecho de que la configuración de entrada en el tribocargador es coaxial con el eje longitudinal de éste se suma que partículas muy pequeñas pueden seguir las líneas de flujo del gas, lo que conlleva un menor número de colisiones y carga generada que en otras configuraciones de entrada tipo perpendicular.
- En la muestra de bolas de vidrio 5-50 μm una humedad de almacenamiento diferente no repercutió en la carga adquirida por las partículas. En todos los materiales se observa una distribución bipolar de carga, y en todos salvo la sílice hidrofóbica predominan las poblaciones de partículas cargadas negativamente. Que la sílice hidrofílica sea idéntica en composición química pero distinta en la superficial por el tipo de recubrimiento que posee muestra la importancia de las propiedades químicas superficiales en la generación de triboelectricidad y puede explicar la diferencia entre ambas sílices.
- La comparación con trabajos previos no reproduce una preferencia de las partículas más pequeñas a adquirir carga negativa, lo que sugiere que el tipo de choque dominante en las dispersiones usadas en PTV es partícula-pared.
- El factor que más influye en la carga que una partícula adquiere dentro del tribocargador es su diámetro, en detrimento de la naturaleza química del material, de la humedad de almacenamiento o del gas usado. Los niveles de carga promedio que se transfieren desde la pared a las partículas se encuentran en el entorno del límite máximo fijado por la rotura del gas.
- Trabajos teórico-experimentales muestran que una mayor concentración de partículas en dispersión es un factor limitante en la densidad de carga superficial máxima que las partículas pueden soportar, independientemente de otros factores como la carga inicial adquirida. Esta tendencia se ha visto extendida en nuestros experimentos con sedimentación de dichas dispersiones, en las que la variable que más influye en la carga final del sedimento es la masa total del asiento, quedando en segundo plano propiedades químicas del material, humedad de almacenamiento, gas o material de construcción del tribocargador.

Aunque no se puede descartar pérdida de carga en las partículas en el trayecto desde el tribocargador a la celda de recogida, se ha conseguido reproducir cualitativamente la evolución de la carga en el sedimento respecto a su masa con modelos electrostáticos que asumen que la pérdida de carga electrostática ocurre por mecanismos de liberación hacia el gas circundante, y en los que el medio granular tiene una conductividad eléctrica efectiva que permite redistribución de carga en el seno de éste hacia las superficies más externas, zonas en las que los campos eléctricos locales son mayores.

Las medidas de conductividad que sirven como datos de entrada en los modelos electrostáticos han puesto de manifiesto la gran influencia de la humedad del gas en la conductividad del medio granular, por encima del tamaño medio de partícula y de los esfuerzos de compresión en la muestra. No se han podido cuantificar las contribuciones por separado de la humedad superficial en las partículas y la humedad del gas en la conductividad total, aunque hemos comprobado que un modelo que solamente considera la humedad en las partículas como mecanismo de conducción resulta insuficiente para ajustar los datos experimentales.

- Las estimaciones de fuerzas entre partículas indican que los niveles de carga conseguidos en algunas muestras han de tener influencia en el ordenamiento espacial de los materiales. Esta influencia no ha podido ser cuantificada, y se ha identificado una razón clara para ello como es la insuficiente sensibilidad del montaje experimental usado.

A posteriori, estimo que no es adecuado medir propiedades microscópicas como la configuración espacial de las partículas con una técnica que registra variables macroscópicas como la altura del material granular. Esto sería posible si las fuerzas eléctricas en el seno del medio provocaran grandes cambios en la estructura, aunque posiblemente la carga eléctrica necesaria no sería estable por la rápida disipación que se ha observado, lo que conduce a que esos grandes cambios sean improbables.

Bibliografía

- [1] George E Klinzing. Challenges in pneumatic conveying. *KONA Powder and Particle Journal*, 18:81–87, 2000.
- [2] Yu Pu, Malay Mazumder, and Charles Cooney. Effects of electrostatic charging on pharmaceutical powder blending homogeneity. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(7):2412–2421, 2009.
- [3] Leila Samiei, Karen Kelly, Lisa Taylor, Ben Forbes, Elizabeth Collins, and Martin Rowland. The influence of electrostatic properties on the punch sticking propensity of pharmaceutical blends. *Powder Technology*, 305:509–517, 2017.
- [4] A Castellanos. Packing of fine particles and its relationship to inter-particle forces. Technical report, IFPRI, 2013.
- [5] Jacques Duran. *Sands, powders, and grains: An introduction to the physics of granular materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] Daniel J Lacks and R Mohan Sankaran. Contact electrification of insulating materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(45):453001, 2011.
- [7] Shuji Matsusaka, H Maruyama, T Matsuyama, and M Ghadiri. Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science*, 65(22):5781–5807, 2010.
- [8] Lawrence B Schein. *Electrophotography and development physics*, volume 14. Springer Science & Business Media, 2013.
- [9] W Kleber and B Makin. Triboelectric powder coating: a practical approach for industrial use. *Particulate Science and Technology*, 16(1):43–53, 1998.
- [10] William Rehman, Harry Lader, James Messerly, Gerald Crum, Alan Knobbe, Michael Sanner, Sergey Guskov, et al. Unipolarity powder coating systems including improved tribocharging and corona guns, July 14 2003. US Patent App. 10/619,311.

-
- [11] Hiroyoshi Kako and Nobuo Kobayashi. Device for painting by electrostatic powder spraying, September 30 1980. US Patent 4,225,090.
 - [12] James D Brown, Paul F Wynen, and Thomas E Doyle. Tribocharging and electrostatic separation of mixed electrically insulating particles, August 9 2005. US Patent 6,927,354.
 - [13] Amar Tilmatine, Adel Benabboun, Youssef Brahmi, Abdelber Bendaoud, Mohamed Miloudi, and Lucien Dascalescu. Experimental investigation of a new triboelectrostatic separation process for mixed fine granular plastics. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 50(6):4245–4250, 2014.
 - [14] Ludwig Brands, Peter-M Beier, and Ingo Stahl. Electrostatic separation. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2001.
 - [15] Hamos GmbH Recycling und Separationstechnik.
 - [16] RRS International Engineering GmbH.
 - [17] Juliusz B Gajewski. Electrostatic nonintrusive method for measuring the electric charge, mass flow rate, and velocity of particulates in the two-phase gas–solid pipe flows—its only or as many as 50 years of historical evolution. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 44(5):1418–1430, 2008.
 - [18] PE Shaw. Experiments on tribo-electricity. I. The tribo-electric series. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 94(656):16–33, 1917.
 - [19] AF Diaz and RM Felix-Navarro. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties. *Journal of Electrostatics*, 62(4):277–290, 2004.
 - [20] Diana M Gooding and George K Kaufman. Tribocharging and the triboelectric series. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2014.
 - [21] Edgar M Williams. *The physics and technology of xerographic processes*. John Wiley & Sons Inc, 1984.
 - [22] WR Harper. *Contact and frictional electrification*. Oxford University Press, 1967.
 - [23] AG Bailey. Charging of solids and powders. *Journal of Electrostatics*, 30:167–180, 1993.

-
- [24] Ralph Howard Fowler and L Nordheim. Electron emission in intense electric fields. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 119, pages 173–181. The Royal Society, 1928.
- [25] J Lowell and AR Akande. Contact electrification-why is it variable? *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(1):125, 1988.
- [26] BD Terris, JE Stern, D Rugar, and HJ Mamin. Contact electrification using force microscopy. *Physical Review Letters*, 63(24):2669, 1989.
- [27] V. Albrecht, A. Janke, E. Németh, S. Spange, G. Schubert, and F. Simon. Some aspects of the polymers’ electrostatic charging effects. *Journal of Electrostatics*, 67:7–11, 2009.
- [28] Thiago AL Burgo, Telma RD Ducati, Kelly R Francisco, Karl J Clinckspoor, Fernando Galembeck, and Sergio E Galembeck. Triboelectricity: Macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces. *Langmuir*, 28(19):7407–7416, 2012.
- [29] HT Baytekin, AZ Patashinski, M Branicki, Bilge Baytekin, S Soh, and Bartosz A Grzybowski. The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science*, 333(6040):308–312, 2011.
- [30] S Pence, VJ Novotny, and AF Diaz. Effect of surface moisture on contact charge of polymers containing ions. *Langmuir*, 10(2):592–596, 1994.
- [31] Jason A Wiles, Marcin Fialkowski, Michał R Radowski, George M Whitesides, and Bartosz A Grzybowski. Effects of surface modification and moisture on the rates of charge transfer between metals and organic materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):20296–20302, 2004.
- [32] Toshiyuki Nomura, Takeshi Satoh, and Hiroaki Masuda. The environment humidity effect on the tribo-charge of powder. *Powder Technology*, 135:43–49, 2003.
- [33] Thiago Augusto de Lima Burgo, Camila Alves Rezende, Sergio Bertazzo, Andre Galembeck, and Fernando Galembeck. Electric potential decay on polyethylene: Role of atmospheric water on electric charge build-up and dissipation. *Journal of Electrostatics*, 69(4):401–409, 2011.
- [34] Fernando Galembeck, Thiago AL Burgo, Lia BS Balestrin, Rubia F Gouveia, Cristiane A Silva, and André Galembeck. Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives. *RSC Advances*, 4(109):64280–64298, 2014.

-
- [35] Shivangi Naik, Raj Mukherjee, and Bodhisattwa Chaudhuri. Triboelectrification: A review of experimental and mechanistic modeling approaches with a special focus on pharmaceutical powders. *International Journal of Pharmaceutics*, 510(1):375–385, 2016.
- [36] Mohamed Miloudi, Mokdad Remadnia, Ciprian Dragan, Karim Medles, Amar Tilmatine, and Lucian Dascalescu. Experimental study of the optimum operating conditions of a pilot-scale tribo-aero-electrostatic separator for mixed granular solids. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 49(2):699–706, 2013.
- [37] Meurig W Williams. What creates static electricity? *American Scientist*, 100:316–323, 2012.
- [38] Hans Lüth. *Surfaces and interfaces of solid materials*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] WR Harper. The volta effect as a cause of static electrification. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 205, pages 83–103. The Royal Society, 1951.
- [40] J Lowell and AC Rose-Innes. Contact electrification. *Advances in Physics*, 29(6):947–1023, 1980.
- [41] PSH Henry. The role of asymmetric rubbing in the generation of static electricity. *British Journal of Applied Physics*, 4(S2):S31, 1953.
- [42] A.F. Diaz and D. Fenzel-Alexander. An ion transfer model for contact charging. *Langmuir*, 9(4):1009–1015, 1993.
- [43] HA Mizes, EM Conwell, and DP Salamida. Direct observation of ion transfer in contact charging between a metal and a polymer. *Applied Physics Letters*, 56(16):1597–1599, 1990.
- [44] Logan S McCarty, Adam Winkleman, and George M Whitesides. Ionic electrets: Electrostatic charging of surfaces by transferring mobile ions upon contact. *Journal of the American Chemical Society*, 129(13):4075–4088, 2007.
- [45] Logan S McCarty and George M Whitesides. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(12):2188–2207, 2008.
- [46] A Castellanos. The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders. *Advances in Physics*, 54(4):263–376, 2005.

-
- [47] Souheng Wu. Polar and nonpolar interactions in adhesion. *The Journal of Adhesion*, 5(1):39–55, 1973.
 - [48] James Q Feng. Electrostatic interaction between two charged dielectric spheres in contact. *Physical Review E*, 62(2):2891, 2000.
 - [49] Kenneth J McLean. Cohesion of precipitated dust layer in electrostatic precipitators. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 27(11):1100–1103, 1977.
 - [50] P.W. Dietz. Cohesive force and resistivity between electrostatically-precipitated particles. *Journal of Electrostatics*, 6(3):273–280, 1979.
 - [51] P.W. Dietz and J.R. Melcher. Interparticle electrical forces in packed and fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17(1):28–32, 1978.
 - [52] T.B. Jones. *Electromechanics of particles*. Cambridge University Press, 2005.
 - [53] G Binnig, C Quate, F Calvin, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930, 1986.
 - [54] P Eaton and P West. *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.
 - [55] Agilent Technologies. *5500 Scanning Probe Microscope User’s Guide*, 2010.
 - [56] HA Mizes. Adhesion of small particles in electric fields. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(8):937–951, 1994.
 - [57] B Gady, R Reifenberger, DS Rimai, and LP DeMejo. Contact electrification and the interaction force between a micrometer-size polystyrene sphere and a graphite surface. *Langmuir*, 13(9):2533–2537, 1997.
 - [58] Tatsushi Matsuyama, Masa-aki Ohtsuka, and Hideo Yamamoto. Measurement of force curve due to electrostatic charge on a single particle using atomic force microscope [translated]. *KONA Powder and Particle Journal*, 26:238–245, 2008.
 - [59] T. Mélin, M. Zdrojek, and D. Brunel. Electrostatic force microscopy and kelvin force microscopy as a probe of the electrostatic and electronic properties of carbon nanotubes. In *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, pages 89–128. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.

-
- [60] MT Nguyen, K Keiji Kanazawa, P Brock, AF Diaz, and Shelgon Yee. Surface potential map of charged ionomer-polymer blends studied with a scanning kelvin probe. *Langmuir*, 10(2):597–601, 1994.
- [61] Monika Mirkowska, Markus Kratzer, Christian Teichert, and Helmut Flachberger. Atomic force microscopy as a tool to explore triboelectrostatic phenomena in mineral processing. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(6):857–864, 2014.
- [62] Victor L Mironov. Fundamentals of scanning probe microscopy. *Nizhniy Novgorod*, 38, 2004.
- [63] M Nonnenmacher, MP o’Boyle, and H Kumar Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [64] IR Jankov, ID Goldman, and RN Szenté. Principles of the kelvin probe force microscopy. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(4):503, 2000.
- [65] Sascha Sadewasser and Thilo Glatzel. *Kelvin probe force microscopy: Measuring and compensating electrostatic forces*, volume 48. Springer Science & Business Media, 2011.
- [66] John E Sader, James WM Chon, and Paul Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 70(10):3967–3969, 1999.
- [67] Agilent Technologies. Application note: Dynamic current and conductivity measurement using resiscope. Technical report, Agilent Technologies, 2011.
- [68] John Ralston, Ian Larson, Mark W Rutland, Adam A Feiler, and Mieke Kleijn. Atomic force microscopy and direct surface force measurements (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(12):2149–2170, 2005.
- [69] Yu Sheng Zhou, Sihong Wang, Ya Yang, Guang Zhu, Simiao Niu, Zong-Hong Lin, Ying Liu, and Zhong Lin Wang. Manipulating nanoscale contact electrification by an applied electric field. *Nano letters*, 14(3):1567–1572, 2014.
- [70] J Colchero, A Gil, and AM Baró. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Physical Review B*, 64(24):245403, 2001.
- [71] Mihai A Bilici, Joseph R Toth III, R Mohan Sankaran, and Daniel J Lacks. Particle size effects in particle-particle triboelectric charging

-
- studied with an integrated fluidized bed and electrostatic separator system. *Review of Scientific Instruments*, 85(10):103903, 2014.
- [72] J Keskinen, K Pietarinen, and M Lehtimäki. Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4):353–360, 1992.
 - [73] MAS Quintanilla, JM Valverde, MJ Espin, and A Castellanos. Electrofluidization of silica nanoparticle agglomerates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(1):531–538, 2011.
 - [74] MK Mazumder, RE Ware, T Yokoyama, BJ Rubin, and D Kamp. Measurement of particle size and electrostatic charge distributions on toners using E-Spart analyzer. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 27(4):611–619, 1991.
 - [75] Y Chull Ahn, D Hyun Kim, S Chan Kim, E Gene Hwang, C Geo Lee, G Tae Kim, and S Hoon Lee. Measurement and control of triboelectrically charged silica and glassy carbon particles. *Particulate Science and Technology*, 22(3):305–320, 2004.
 - [76] Waitukaitis S.R. and Jaeger H.M. In situ granular charge measurement by free-fall videography. *Review of Scientific Instruments*, 84(2):025104, 2013.
 - [77] George E Klinzing, Farid Rizk, R Marcus, and LS Leung. *Pneumatic conveying of solids: a theoretical and practical approach*, volume 8. Springer Science & Business Media, 2011.
 - [78] Enes Šupuk, Christian Seiler, and Mojtaba Ghadiri. Analysis of a simple test device for tribo-electric charging of bulk powders. *Particle & Particle Systems Characterization*, 26(1-2):7–16, 2009.
 - [79] G. Rowley. Quantifying electrostatic interactions in pharmaceutical solid systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 227(1):47–55, 2001.
 - [80] PA Carter, OE Cassidy, G Rowley, and DR Merrifield. Triboelectricification of fractionated crystalline and spray-dried lactose. *Pharmacy and Pharmacology Communications*, 4(2):111–115, 1998.
 - [81] Shuji Matsusaka, Hiroaki Umemoto, Matami Nishitani, and Hiroaki Masuda. Electrostatic charge distribution of particles in gas-solids pipe flow. *Journal of Electrostatics*, 55(1):81–96, 2002.
 - [82] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics*, volume 6. Pergamon Press, 1987.

-
- [83] I.F. Sbalzarini and P. Koumoutsakos. Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology. *Journal of Structural Biology*, 151(2):182–195, 2005.
- [84] Renliang Xu. *Particle characterization: Light scattering methods*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [85] Jose Manuel Valverde and Miguel Angel Sanchez Quintanilla. Attrition of ca-based co₂-adsorbents by a high velocity gas jet. *AIChE Journal*, 59(4):1096–1107, 2013.
- [86] Shuji Matsusaka, Mitsuhiro Oki, and Hiroaki Masuda. Bipolar charge distribution of a mixture of particles with different electrostatic characteristics in gas–solids pipe flow. *Powder Technology*, 135:150–155, 2003.
- [87] D Saini, AS Biris, PK Srirama, and MK Mazumder. Particle size and charge distribution analysis of pharmaceutical aerosols generated by inhalers. *Pharmaceutical Development and Technology*, 12(1):35–41, 2007.
- [88] Keith M Forward, Daniel J Lacks, and R Mohan Sankaran. Charge segregation depends on particle size in triboelectrically charged granular materials. *Physical Review Letters*, 102(2):028001, 2009.
- [89] Andrew Sowinski, Leigh Miller, and Poupak Mehrani. Investigation of electrostatic charge distribution in gas–solid fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 65(9):2771–2781, 2010.
- [90] H Zhao, GSP Castle, II Inculet, and AG Bailey. Bipolar charging in polydisperse polymer powders in industrial processes. In *Industry Applications Conference, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE*, volume 2, pages 835–841. IEEE, 2000.
- [91] F Sharmene Ali, M Adnan Ali, R Ayesha Ali, and Ion I Inculet. Minority charge separation in falling particles with bipolar charge. *Journal of Electrostatics*, 45(2):139–155, 1998.
- [92] Poupak Mehrani, Hsiaotao T Bi, and John R Grace. Electrostatic behavior of different fines added to a faraday cup fluidized bed. *Journal of Electrostatics*, 65(1):1–10, 2007.
- [93] Daniel J Lacks and Artem Levandovsky. Effect of particle size distribution on the polarity of triboelectric charging in granular insulator systems. *Journal of Electrostatics*, 65(2):107–112, 2007.
- [94] Nathan Duff and Daniel J Lacks. Particle dynamics simulations of triboelectric charging in granular insulator systems. *Journal of Electrostatics*, 66(1):51–57, 2008.

-
- [95] Daniel J Lacks, Nathan Duff, and Sanat K Kumar. Nonequilibrium accumulation of surface species and triboelectric charging in single component particulate systems. *Physical Review Letters*, 100(18):188305, 2008.
 - [96] Jasper F Kok and Daniel J Lacks. Electrification of granular systems of identical insulators. *Physical Review E*, 79(5):051304, 2009.
 - [97] CF Gallo and WL Lama. Some charge exchange phenomena explained by a classical model of the work function. *Journal of Electrostatics*, 2(2):145–150, 1976.
 - [98] Victor Lee, Scott R Waitukaitis, Marc Z Miskin, and Heinrich M Jaeger. Direct observation of particle interactions and clustering in charged granular streams. *Nature Physics*, 11(9):733–737, 2015.
 - [99] Khashayar Saleh, Adoum Traore Ndama, and Pierre Guigon. Relevant parameters involved in tribocharging of powders during dilute phase pneumatic transport. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12):2582–2597, 2011.
 - [100] Basic characteristics of Aerosil fumed silica. Technical Report 11, Evonik Industries.
 - [101] A.F. Díaz. Contact electrification of materials: The chemistry of ions on polymer surfaces. *The Journal of Adhesion*, 67(1-4):111–122, 1998.
 - [102] W.C. Yang and T.B. Jones. *Fluidization solids handling and processing*, chapter 13. Noyes Publications, 1999.
 - [103] S. Matsusaka and H. Masuda. Electrostatics of particles. *Advanced Powder Technology*, 14(2):143–166, 2003.
 - [104] Tatsushi Matsuyama and Hideo Yamamoto. Maximum electrostatic charge of powder in pipe flow. *Advanced Powder Technology*, 21(3):350–355, 2010.
 - [105] M. Glor and K. Schwenzfeuer. Occurrence of cone discharges in production silos. *Journal of Electrostatics*, 40&41:511–516, 1997.
 - [106] B. Maurer, M Glor., G. Luttgens, and L Post. Test rig for reproducible generation of discharges from bulked polymeric granules. *Journal of Electrostatics*, 23:25–34, 1989.
 - [107] X. Meng, H. Zhang, and J. Zhu. The characteristics of particle charging and deposition during powder coating processes with coarse powder. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41:195207–1–12, 2008.

-
- [108] S Matsusaka and H Masuda. Simultaneous measurement of mass flow rate and charge-to-mass ratio of particles in gas–solids pipe flow. *Chemical Engineering Science*, 61(7):2254–2261, 2006.
- [109] Satoru Watano. Mechanism and control of electrification in pneumatic conveying of powders. *Chemical Engineering Science*, 61(7):2271–2278, 2006.
- [110] Joanne Peart. Powder electrostatics: Theory, techniques and applications. *KONA Powder and Particle Journal*, 19:34–45, 2001.
- [111] RK Sinnott. *Coulson and Richardson’s Chemical Engineering Design*, volume 6. Elsevier, 2005.
- [112] PA Carter, G Rowley, EJ Fletcher, and EA Hill. An experimental investigation of triboelectrification in cohesive and non-cohesive pharmaceutical powders. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 18(14):1505–1526, 1992.
- [113] Geoff Rowley and Lesley A Mackin. The effect of moisture sorption on electrostatic charging of selected pharmaceutical excipient powders. *Powder Technology*, 135:50–58, 2003.
- [114] Senichi Masuda, Makoto Toraguchi, Takeo Takahashi, and Keiji Haga. Electrostatic beneficiation of coal using a cyclone-tribocharger. *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-19(5):789–793, 1983.
- [115] G Dodbiba, A Shibayama, T Miyazaki, T Fujita, et al. Electrostatic separation of the shredded plastic mixtures using a tribo-cyclone. *Physical Separation in Science and Engineering*, 11(1-2):63–92, 2002.
- [116] Matthias Dötterl, Uwe Wachsmuth, Ludger Waldmann, Helmut Flachberger, Monika Mirkowska, Ludwig Brands, Peter-M Beier, et al. Electrostatic separation. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2001.
- [117] Jun Yao and Chi-Hwa Wang. Granular size and shape effect on electrostatics in pneumatic conveying systems. *Chemical Engineering Science*, 61(12):3858–3874, 2006.
- [118] Aline Thomas, Khashayar Saleh, Pierre Guigon, and Claire Czechowski. Tribocharging behaviour of automotive powder coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 142(1):012031, 2008.
- [119] Charles F Forney and David G Brandl. Control of humidity in small controlled-environment chambers using glycerol-water solutions. *Hort-Technology*, 2(1):52–54, 1992.

-
- [120] Paul W Winston and Donald H Bates. Saturated solutions for the control of humidity in biological research. *Ecology*, 41(1):232–237, 1960.
 - [121] Lewis Greenspan et al. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81(1):89–96, 1977.
 - [122] Peter M. Ireland and Graeme J. Jameson. Particle dynamics in cyclone tribochargers. *Journal of Electrostatics*, 71(3):449–455, 2013.
 - [123] Paul Cartwright, Sampuran Singh, Adrian G Bailey, and LJ Rose. Electrostatic charging characteristics of polyethylene powder during pneumatic conveying. *IEEE Transactions on Industry Applications*, (2):541–546, 1985.
 - [124] S Nieh and T Nguyen. Effects of humidity, conveying velocity, and particle size on electrostatic charges of glass beads in a gaseous suspension flow. *Journal of Electrostatics*, 21(1):99–114, 1988.
 - [125] A Gajewski. Measuring the charging tendency of polystyrene particles in pneumatic conveyance. *Journal of Electrostatics*, 23:55–66, 1989.
 - [126] Shuji Matsusaka, Mitsuhiro Oki, and Hiroaki Masuda. Control of electrostatic charge on particles by impact charging. *Advanced Powder Technology*, 18(2):229–244, 2007.
 - [127] Kimmo Kärkkäinen, Ari Sihvola, and Keijo Nikoskinen. Analysis of a three-dimensional dielectric mixture with finite difference method. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39(5):1013–1018, 2001.
 - [128] W. Azizi. Using electrostatic modelling to study cone discharges. *Journal of Physics: Conference Series*, 646:012046, 2015.
 - [129] Yuri P Raizer and John E Allen. *Gas discharge physics*, volume 2. Springer Berlin, 1997.
 - [130] Synthetic silica and electrostatic charges. Technical Report 62, Evonik Industries.
 - [131] Vora A Aleksin Y and Riebel U. A new understanding of electric conduction in highly resistive dusts and bulk powders. *Powder Technology*, 294:353–364, 2016.
 - [132] M. Glor. *Electrostatic hazards in powder handling*. John Wiley & Sons Inc., 1988.

-
- [133] Damian Pieloth, Helmut Wiggers, and Peter Walzel. Influence of thermodynamic, material, and bulk properties on electrical resistivity of particle layers. *Chemical Engineering & Technology*, 37(4):627–634, 2014.
- [134] David A Engers, Molly N Fricke, Ann W Newman, and Kenneth R Morris. Triboelectric charging and dielectric properties of pharmaceutically relevant mixtures. *Journal of Electrostatics*, 65(9):571–581, 2007.
- [135] Rajesh Sharma, Steve Trigwell, Alexandru S Biris, Robert A Sims, and Malay K Mazumder. Effect of ambient relative humidity and surface modification on the charge decay properties of polymer powders in powder coating. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 39(1):87–95, 2003.
- [136] PE Secker and JN Chubb. Instrumentation for electrostatic measurements. *Journal of Electrostatics*, 16(1):1–19, 1984.
- [137] A Celzard, JF Marêché, F Payot, and G Furdin. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40(15):2801–2815, 2002.
- [138] JF Hughes. Powder coating technology. *Journal of Electrostatics*, 23:3–23, 1989.
- [139] Sridhar Mugeraya and BR Prabhakar. Measurement of resistivity and dielectric constant of beach-sand minerals. *Journal of Electrostatics*, 18(1):109–112, 1986.
- [140] Keishi Gotoh. Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres. *Nature*, 252:202–205, 1974.
- [141] K Rietema. *The dynamics of fine powders*. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [142] RP Zou and AB Yu. Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles. *Powder Technology*, 88(1):71–79, 1996.
- [143] E Schmidt and F Löffler. Preparation of dust cakes for microscopic examination. *Powder Technology*, 60(2):173–177, 1990.
- [144] ML Aguiar and JR Coury. Cake formation in fabric filtration of gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10):3673–3679, 1996.
- [145] Chunlei Pei, Chuan-yu Wu, Stephen Byard, and David England. Numerical analysis of electrostatic effects during powder deposition using dem/cfd. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 62(10):1454–1455, 2010.

-
- [146] Emmanuel Nkem Nwose, Chunlei Pei, and Chuan-Yu Wu. Modelling die filling with charged particles using dem/cfd. *Particuology*, 10(2):229–235, 2012.
 - [147] Siyuan Yang, Kejun Dong, Ruiping Zou, Aibing Yu, and Jun Guo. Packing of fine particles in an electrical field. *Granular Matter*, 15(4):467–476, 2013.
 - [148] SC Wu, DT Wasan, and AD Nikolov. Two-dimensional self-assembly of similarly charged granular particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(15):5005–5015, 2007.
 - [149] Chunlei Pei, Chuan-Yu Wu, David England, Stephen Byard, Harald Berchtold, and Michael Adams. Dem-cfd modeling of particle systems with long-range electrostatic interactions. *AIChE Journal*, 61(6):1792–1803, 2015.
 - [150] JS Méndez Harper, GD McDonald, J Dufek, MJ Malaska, DM Burr, AG Hayes, J McAdams, and JJ Wray. Electrification of sand on titan and its influence on sediment transport. *Nature Geoscience*, 10(4):260–265, 2017.
 - [151] XZ An, CX Li, RY Yang, RP Zou, and AB Yu. Experimental study of the packing of mono-sized spheres subjected to one-dimensional vibration. *Powder Technology*, 196(1):50–55, 2009.
 - [152] Rong Yue and Qiang Zhang. Changes in pore structures of porous beds when subjected to vertical vibration. *KONA Powder and Particle Journal*, 34:224–233, 2017.

Comunicaciones relacionadas con la tesis

Artículos en revistas

- J. PÉREZ-VAQUERO, M.A.S QUINTANILLA y A. CASTELLANOS, 2016. Electric charge limits on settled powders. *Journal of Applied Physics*, **119**(22), 223302.

Congresos

- J. PÉREZ, M.E. FERNÁNDEZ, D. MAZA, 2017. Sliding friction as mechanism of granular excitation. *FisEs XXI Congreso de Física Estadística, Sevilla, España*.
- J. PÉREZ-VAQUERO, M.A.S QUINTANILLA y A. CASTELLANOS, 2016. Electric charge limits on settled powders. *International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic*.
- J. PÉREZ-VAQUERO, M.A.S QUINTANILLA y A. CASTELLANOS, 2016. Effect of Tribocharging on powder packing. *IFPRI Annual general meeting, London, UK*.
- J. PÉREZ-VAQUERO, M.A.S QUINTANILLA y A. CASTELLANOS, 2016. Electric charge limits on settled powders. *International Workshop on electrohydrodynamics and triboelectrostatics, Poitiers, France*.
- A. CASTELLANOS, M.A.S QUINTANILLA, J. PÉREZ-VAQUERO, C.S. HOYO y E.F. GREKOVA, 2015. Effect of Tribocharging on powder packing. *IFPRI Annual general meeting, Ithaca (NY), USA*.